



BADORIS - Document de synthèse relatif à
une Barrière Technique de Sécurité (B.T.S.)

**Détecteur électrochimique fixe de gaz
chlore**

Version 1.1 – novembre 2007

Document de synthèse relatif à une Barrière Technique de Sécurité (B.T.S.)

Type d'installation : Substances toxiques

Nom du dispositif : Détecteur électrochimique fixe de gaz chlore

Document élaboré par : l'INERIS

Personne ayant participé à l'étude : Patricia KUKUCZKA

	Rédaction	Relecture		Vérification	Approbation
NOM	Patricia KUKUCZKA	Sébastien BOUCHET	Valérie DE DIANOUS	Sylvain CHAUMETTE	Yann MACÉ
Qualité	Ingénieur Unité PRÉvention des Risques Accidentels	Responsable du laboratoire LCAP Unité PRÉvention des Risques Accidentels	Responsable programme Unité PRÉvention des Risques Accidentels	Responsable de l'Unité PRÉvention des Risques Accidentels	Directeur Direction des Risques Accidentels
Date	23/11/07	23/11/07	23/11/07	23/11/07	26/11/07
Visa	Signé	Signé	Signé	Signé	Signé

TABLE DES MATIERES

1. FONCTION DE SÉCURITÉ ASSURÉE	5
2. DESCRIPTION	5
2.1 Généralités.....	5
2.2 Les composants des appareils.....	5
2.3 Principe de fonctionnement.....	6
2.4 Présentation technique du dispositif.....	6
2.4.1 Les gammes de mesure	6
2.4.2 La cellule électrochimique	7
3. UTILISATION DU DÉTECTEUR	8
3.1 Dans quelle situation ?.....	8
3.2 Quand ?	8
3.3 Comment ?.....	8
4. EXIGENCES TECHNIQUES	9
5. ENTRETIEN ET MAINTENANCE	12
6. CRITÈRES D'ÉVALUATION DES PERFORMANCES	12
6.1 Efficacité.....	12
6.2 Temps de réponse	13
6.3 Niveau de confiance.....	13
7. PRINCIPAUX CONSTRUCTEURS ET REVENDEURS	14
8. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	15

1. FONCTION DE SECURITE ASSUREE

Les détecteurs fixes de gaz chlore sont utilisés comme premiers maillons de systèmes instrumentés de sécurité pour détecter les fuites de chlore gazeux en mesurant la concentration de gaz en un point donné.

2. DESCRIPTION

2.1 GENERALITES

Un détecteur de gaz est un appareil qui fournit en temps réel une indication de la concentration d'un gaz en un point donné de l'atmosphère d'un local (ou dans une zone, pour certains d'entre eux) ; il peut également ne fournir qu'un signal de dépassement de seuil pour la concentration de ce gaz dans l'air. Chaque appareil est spécifique du ou des gaz indiqués par le fabricant et doit être étalonné périodiquement avec ce ou ces gaz.

2.2 LES COMPOSANTS DES APPAREILS

Tout détecteur de gaz fixe comporte un capteur et un circuit électronique, plus ou moins complexe, qui transforme le signal délivré par l'élément sensible (le capteur) en un signal électrique utilisable. Ce signal permet de déclencher une alarme, visuelle et/ou sonore et peut également dans certains cas générer une action, comme l'arrêt d'un procédé, la fermeture d'une vanne par l'intermédiaire ou non d'un système de traitement... Le circuit électronique peut comporter des microprocesseurs qui traitent le signal de façon à donner les alarmes correspondantes sur les détecteurs de gaz toxiques.

De plus, les appareils peuvent comporter un afficheur et des signaux visuels qui indiquent le bon fonctionnement, un défaut de l'appareil et l'alarme.

Le fonctionnement des détecteurs fixes est continu.

Les détecteurs fixes peuvent fonctionner sur le secteur ou sur une alimentation continue de 24 volts par exemple.

L'échantillonnage de l'atmosphère par l'appareil se fait soit par diffusion, soit par pompage électrique. Il est réalisé directement autour du capteur ou de l'appareil ou par l'intermédiaire d'une canne souple, rigide ou télescopique. Un appareil peut fournir des indications différentes en fonction des options choisies :

- une alarme uniquement : celle-ci se déclenche lorsque la concentration passe au-dessus d'un seuil fixé,
- une indication de concentration sur un cadran avec un ou plusieurs niveaux pré-réglés d'alarme,
- une sortie 4-20 mA,
- une autre interface communicante éventuelle permettant la maintenance de l'appareil...

L'alarme visuelle sur le détecteur de déclenchement d'une alarme sonore nécessite un équipement supplémentaire.

Pour les détecteurs de gaz toxiques, la précision de l'indication est généralement de l'ordre de la ppm (sur une gamme de mesure de quelques dizaines de ppm en général).

2.3 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Les détecteurs fixes sont munis d'une tête de détection. Ils sont installés à demeure dans des locaux ou sur des équipements et reliés à l'unité centrale de traitement.

Les détecteurs fixes de chlore gazeux présentés dans les paragraphes 2.4 et 4 ci-dessous sont des appareils à cellule électrochimique¹. Chaque cellule électrochimique est relativement spécifique de la détection d'un seul gaz. Le gaz à mesurer traverse une membrane semi-perméable, c'est-à-dire perméable aux gaz mais imperméable aux liquides. Le gaz arrive au contact d'une électrode sensible recouverte d'un catalyseur tandis qu'une contre-électrode réduit l'oxygène de l'air. Ces phénomènes d'oxydoréductions génèrent un courant.

Les détecteurs ne sont pas forcément tous équipés de la même électrode ou du même catalyseur tout en étant de même niveau technique.

Ces capteurs, travaillant à température ambiante, utilisent peu d'énergie. Ils sont sensibles à un air très sec car l'électrolyte se dessèche et fonctionnent dans une plage de températures assez réduite (de 0 à 40 °C). Les temps de réponse sont généralement assez longs. Après exposition à une forte concentration de gaz, les cellules peuvent présenter un temps de retour à la ligne de base (valeur dans l'air) assez long. Enfin, la durée de vie de ces capteurs est limitée à un ou deux ans en général.

2.4 PRESENTATION TECHNIQUE DU DISPOSITIF

2.4.1 LES GAMMES DE MESURE

Les appareils décrits ici sont tous équipés d'une cellule électrochimique à 2 ou 3 électrodes. Les gammes de mesures sont 5 ou 10 ppm de chlore selon les appareils.

Pour rappel, la Valeur Limite d'Exposition (V.L.E.) du chlore est de 1 ppm. La concentration létale minimale constatée chez l'homme est estimée à 430 ppm pour une exposition dépassant 30 minutes et une concentration de 1000 ppm est rapidement fatale (source : fiche toxicologique INRS n° 51).

¹ Cette technologie constitue la majorité des détecteurs de chlore gazeux.

2.4.2 LA CELLULE ELECTROCHIMIQUE

La figure suivante présente de façon schématique une cellule électrochimique à trois électrodes qui équipe environ 80% des détecteurs électrochimiques testés (1 appareil ne possède que 2 électrodes).

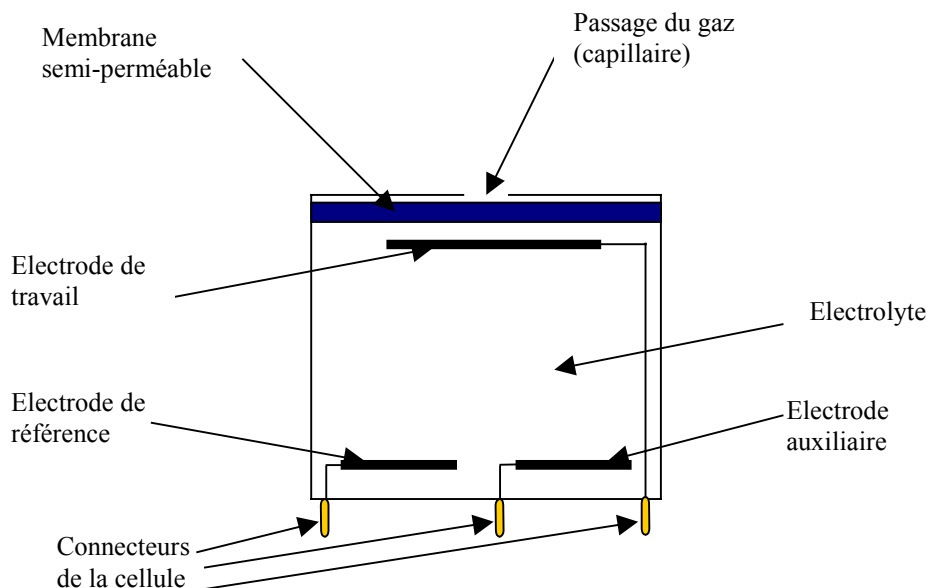


Figure 1 : schéma d'une cellule électrochimique à 3 électrodes

L'électrode de travail est l'anode et l'électrode auxiliaire (ou de comparaison) est la cathode.

Un courant est créé suite à une réaction électrochimique lorsque les 2 électrodes sont reliées. Comme la quantité de gaz qui entre dans la cellule est contrôlée par le capillaire, le courant généré est proportionnel à la concentration de gaz présent à l'extérieur de la cellule. Le fonctionnement d'une cellule électrochimique est équivalent à celui d'une pile.

Pour éviter des dérives dans la mesure, dues à la création de barrières de charges d'espace (défaut de mobilité des ions en particulier), une troisième électrode de référence peut être ajoutée. L'utilisation d'un montage électronique appelé « potentiostat » oblige l'électrode de travail à garder un potentiel constant par rapport à cette électrode de référence.

Le courant en sortie de cellule est de l'ordre de quelques nano-ampères à quelques micro-ampères.

3. UTILISATION DU DETECTEUR

3.1 DANS QUELLE SITUATION ?

L'une des limites importantes à l'utilisation d'un tel appareil réside dans le fait qu'il doit être choisi a priori pour répondre à un problème de mesure pour un polluant connu, en l'occurrence, le chlore ; de plus, il faut prendre en compte les possibilités d'interférence.

Une métrologie d'ambiance n'est pas une fin en soi et le recours à un détecteur de gaz doit être motivé ; cette solution doit avoir été choisie pour répondre à un problème précis de surveillance ou de contrôle d'atmosphère. En particulier, si un tel appareil est destiné à déclencher une alarme ou tout autre dispositif (arrêt de fabrication, ventilation, etc.), l'utilisateur doit être averti des dispositions à prendre.

Les détecteurs fixes doivent être choisis en particulier pour la surveillance permanente de postes de travail ou d'équipements industriels (fixes) sur lesquels un risque de fuite, d'émanation ou d'accumulation de gaz dangereux existe ; les têtes de détection doivent être disposées en fonction des points, déterminés après une étude minutieuse, où le risque de fuite ou d'atteinte du personnel est dominant.

3.2 QUAND ?

D'une manière générale, il semble souhaitable de mettre en place une installation fixe de détection de gaz à chaque fois qu'un équipement ou une installation industrielle présente un risque réel, connu ou soupçonné, vis-à-vis de la santé des salariés, de l'environnement ou du matériel lui-même (mise en œuvre, production ou émanation de produits gazeux très dangereux ...). L'appareil peut alors être utilisé pour alerter d'un danger soudain ou pour suivre jour après jour le respect d'un seuil fixé.

3.3 COMMENT ?

Le choix des points d'implantation des têtes de détection est fondamental. On utilisera de préférence une installation fixe dès lors que le poste ou le procédé à surveiller présente un risque permanent.

Si l'on cherche à détecter une émission dans des locaux inoccupés ou sur un équipement, les points de détection seront situés à proximité immédiate de celui-ci (au-dessus d'un bac, près d'un orifice d'évent, d'une cheminée...) ; pour détecter une émission fugitive sur un procédé ou dans des locaux inoccupés, on devra alors mettre en place un réseau de points de détection, repérés par exemple dans une salle de contrôle sur un schéma de l'installation ou des locaux, permettant de localiser tout incident à distance. D'autres signaux peuvent être installés sur la zone dangereuse ou à l'entrée des locaux pour en interdire l'accès.

Dans le cas de bâtiments qui comportent des fosses, des caves ou autres points bas mal ventilés et dans lesquels existe un risque d'accumulation de chlore

gazeux (plus lourd que l'air), la détection pourra s'effectuer aux points situés les plus bas.

Pour protéger les populations et l'environnement à proximité d'une implantation industrielle à risque d'émission du gaz dangereux, les capteurs seront installés en bordure de la zone (clôtures par exemple).

4. EXIGENCES TECHNIQUES

Cette fiche intègre les résultats de la campagne d'évaluation sur des détecteurs de gaz chlore fixes réalisée par l'INERIS et qui a fait l'objet du rapport référencé INERIS – DRA/PREV – P76114 – DRA61-Opb-Cl2-NLp-SBo.

L'objectif des essais menés était d'évaluer l'efficacité, le temps de réponse et la dérive dans le temps de cinq détecteurs de gaz chlore fixes (représentatifs du marché actuel) dans différents contextes d'utilisation mais toujours en situation non accidentelle.

Les facteurs d'influence retenus ont été les suivants :

- L'entreposage hors tension
- La variation de la tension d'alimentation
- Le débit
- La température
- L'humidité
- La pression
- La réponse à d'autres gaz
- La faible hygrométrie
- L'utilisation prolongée sous gaz de référence
- Les fortes teneurs

Les principaux résultats sont repris dans les tableaux suivants.

Appareil	Temps de réponse ²	Remarques
A	< 40 s	Surestimation de la valeur à 4,5 ppm
B	< 25 s	Réponses justes et linéaires
C	< 70 s	
D	< 30 s	
E	< 20 s	

tableau 1 : Réponse des détecteurs de chlore fixes testés

² temps nécessaire pour atteindre 90 % de la concentration finale

FACTEURS D'INFLUENCE	INFLUENCE SUR LA PERFORMANCE	REMARQUES
Entreposage hors tension	Aucune	-
Tension d'alimentation	Aucune influence par la variation de la tension d'alimentation.	-
Débit	80% des appareils testés sont influencés par la variation du débit de calibrage.	Ces résultats montrent l'importance de respecter les consignes du constructeur (qui ne sont pas toujours fournies explicitement). Les détecteurs étant calibrés en dynamique mais utilisé en diffusion, des écarts significatifs de performance peuvent apparaître si la procédure de calibrage n'est pas respectée.
Endormissement	Hormis un appareil, les détecteurs testés n'ont pas montré de phénomène d'endormissement sur une période de 3 mois.	Les appareils, en fonctionnement continu, ont été soumis au chlore gazeux une fois par mois durant trois mois.
Dérive à long terme	2 appareils sur 5 ont fortement subi cette dérive (au bout de 3 mois). De façon générale, on note une désensibilisation d'environ 20 % pour 4 appareils sur 5.	Cet essai montre l'importance de réaliser une maintenance au minimum tous les 3 mois, et même plus importante en fonction des conditions d'utilisation lorsqu'elles diffèrent de celles de cet essai.
Température	Chaque test a montré une influence de la variation de la température : - En température négative (-10°C), on note une forte dérive pour tous les appareils. - Dans les températures positives, seul 1 appareil a montré une performance équivalente de celle obtenue à +20°C.	Cet essai a été réalisé dans une enceinte climatique : lorsque l'appareillage et les gaz à utiliser étaient stabilisés à la température prescrite, le capteur était exposé tour à tour à de l'air et à du gaz chlore. Les essais ont été réalisés à -20, +5, +20 et +50 °C.
Humidité	80% des appareils testés sont influencés par la variation de l'humidité relative.	-
Pression	Tous les détecteurs testés sont influencés par une dépression.	Les appareils ont été testés à 20°C, en gaz sec, en passant de 100 à 80 kPa, puis de 80 à 100 kPa avec une rampe de 10 kPa/h.
Réponse à 25 ppm des gaz interférents suivants : H ₂ S, SO ₂ , NO ₂ et NO	<ul style="list-style-type: none"> - H₂S provoque une réponse négative pour 60 % des détecteurs. - Hormis pour 1 appareil, NO n'interfère pas pour les concentrations testées. - NO₂ influence 40 % des détecteurs. - SO₂ influence 60 % des détecteurs. 	-
Faible hygrométrie	Tous les appareils sont influencés par une exposition prolongée dans une ambiance à faible hygrométrie.	De telles ambiances impactent directement la performance des détecteurs.
Utilisation prolongée sous gaz de référence	Les détecteurs ont été soumis pendant 3 jours consécutifs au gaz de référence pendant 8 heures puis ont été mis en fonctionnement dans l'air pendant 16 heures. Tous les détecteurs, sauf 1 appareil, sont revenus à 0 après chaque journée d'essai.	Les détecteurs ont conservé voire même "gagné" de la sensibilité. Ceci confirme le fait qu'il faut les tester régulièrement avec du gaz pour qu'ils conservent leur performance.
Fortes teneurs	Tous les détecteurs "gagnent" en sensibilité.	Les détecteurs ont été exposés pendant 2 minutes à une concentration de gaz égale à 20 fois la pleine échelle.

tableau 2 :Facteurs d'influence sur la performance des détecteurs de chlore fixes

Il est ressorti de ces essais les points suivants :

- L'importance du calibrage et de la méthode utilisée pour le faire.
- La différence entre une utilisation dynamique et statique. Le calibrage étant réalisé en dynamique, une utilisation en statique (simple diffusion) peut engendrer une baisse de la sensibilité qui induit une augmentation des temps de réponse donc des temps de déclenchement d'alarme.
- Globalement, les détecteurs sont influencés par la température, l'humidité, la dépression et les gaz interférents.
- La fréquence de calibrage doit être au minimum de 3 mois en condition non austère, plus fréquente sinon. En effet, il est apparu que la plupart des appareils subissent une dérive s'ils ne sont pas mis en présence de gaz chlore au minimum une fois par trimestre. Cette dérive a pour conséquence d'allonger les temps de réponse et donc les temps de déclenchement d'alarme de façon non négligeable, variable en fonction des appareils.
- Les notices fournies ne sont pas toujours complètes pour couvrir l'ensemble des utilisations potentielles : elles sont parfois trop génériques (communes à plusieurs gaz toxiques). Des limites identifiées dans les essais n'étaient pas prises en compte dans certaines notices.
- Un des détecteurs testés, déjà présent sur le marché, n'était pas opérationnel et ne remplissait donc pas sa fonction de sécurité.

Par ailleurs, les détecteurs fixes mesurent la concentration du gaz toxique en un point donné au niveau de leur emplacement. Aussi, que ce soit dans un espace confiné ou à l'air libre, il est nécessaire de déterminer avec soin le nombre de détecteurs fixes à mettre en place et leur localisation, afin de permettre la détection d'une éventuelle fuite, quelle que soit la configuration de la fuite et quelles que soient les conditions ambiantes.

5. ENTRETIEN ET MAINTENANCE

A la première mise en service, on doit procéder à un calibrage du détecteur. Il s'agit d'un réglage qui fait correspondre l'indication donnée par l'appareil avec la concentration du gaz qui lui est appliquée. Ce réglage est réalisé en usine mais il est parfois nécessaire qu'il soit effectué sur site en suivant les instructions du fabricant.

Une vérification périodique de l'appareil est indispensable. La fréquence dépend de l'utilisation ; on peut sur ce point demander conseil au distributeur. La vérification comprendra en particulier : un examen visuel du matériel ; la vérification des connexions électriques ; la vérification des systèmes de prélèvement s'il y en a ; le nettoyage de certaines parties ; le réglage du zéro (à faire dans l'air propre ou un gaz neutre) ; le contrôle de la sensibilité ou du déclenchement de l'alarme, en soumettant l'appareil à une concentration connue du gaz chlore (périodicité maximale : 3 mois).

Si ces opérations ne sont pas réalisées par l'utilisateur, on pourra renvoyer l'appareil ou faire intervenir le fabricant, le distributeur ou toute entreprise spécialisée, dans le cadre d'un contrat d'entretien.

Les opérations de maintenance se limitent souvent au remplacement des éléments sensibles ou des filtres. Après ce remplacement, il convient de procéder au contrôle et éventuellement au calibrage du nouveau capteur. Une maintenance plus approfondie est l'affaire de spécialistes, surtout lorsque l'appareil est certifié pour l'utilisation en atmosphère explosive, par exemple : elle peut rarement être assurée par l'entreprise. Toutes les opérations d'entretien et de maintenance réalisables par l'utilisateur doivent être décrites en détail par le fabricant.

6. CRITERES D'EVALUATION DES PERFORMANCES

6.1 EFFICACITE

L'efficacité d'un détecteur fixe de gaz chlore sera appréciée en fonction de son contexte d'utilisation et des éléments suivants :

- Sa spécificité et son calibrage au gaz chlore.
- Le choix des points d'implantation des têtes de détection.

Ce choix (en réseau avec repérage en salle de contrôle) doit être effectué à la suite d'une étude minutieuse au cours de laquelle il faudra tenir compte de la spécificité de l'installation à protéger (dans des locaux inoccupés, sur un équipement, au-dessus d'un bac, près d'un orifice d'évent, d'une cheminée, émission fugitive sur un procédé, présence de fosses, de caves, de points bas...).

- Sa résistance aux contraintes spécifiques (sécheresse ou humidité de l'air, variations de la température, de la pression, interférences avec d'autres gaz...)
- La cohérence entre les seuils de détection et d'alarme fixés et l'analyse des risques faite sur l'installation à protéger.
- Le calibrage et la méthode utilisée pour le réaliser.

6.2 TEMPS DE REPONSE

Le temps de réponse d'un détecteur fixe de gaz chlore dépend du contexte d'utilisation, il peut varier de quelques secondes à quelques minutes.

Le temps de réponse (des détecteurs de gaz chlore fixe évalués en laboratoire) nécessaire pour atteindre 90 % de 2,5 ppm de chlore (2,5 ppm étant la concentration fixée par le protocole d'essais) est de l'ordre de la minute : le plus long temps de réponse observé était inférieur à 70 secondes.

6.3 NIVEAU DE CONFIANCE

Le niveau de confiance sera apprécié lorsque le détecteur fixe de gaz chlore est efficace à 100 % dans son contexte d'utilisation et maintenu régulièrement.

Le premier principe permettant d'estimer le niveau de confiance d'un détecteur fixe de gaz chlore est le principe de sécurité positive : en cas de perte d'utilité, comment se comporte le détecteur ? Les détecteurs fixes de gaz chlore sont rarement à sécurité positive. Néanmoins, il faut a minima, qu'en cas de défaillance détectée du capteur et de son alimentation, qu'un signal de défaut soit retransmis. Il reste à s'assurer que ce signal est bien traité.

Ensuite, la détection de gaz chlore sera considérée comme tolérante à une anomalie lorsque le dysfonctionnement d'un des éléments la composant ne perturbera pas sa réalisation.

Exemple : une unité x est équipée de plusieurs détecteurs fixes de gaz chlore. Toutefois, il s'avère que des zones de l'atelier ne sont couvertes que par un seul détecteur. Dans ce cas, malgré la présence de plusieurs détecteurs, il n'y a pas de tolérance aux anomalies matérielles car la fonction de sécurité "détecter une fuite toxique de gaz chlore sur l'unité x" n'est pas remplie par au moins deux barrières techniques de sécurité.

Pour attribuer un niveau de confiance, on distingue les détecteurs numériques³ des détecteurs analogiques⁴ :

- On peut accorder un niveau de confiance NC = 1 pour un détecteur fixe de gaz chlore analogique.
- On peut accorder un niveau de confiance NC = 1 pour un détecteur fixe de gaz chlore numérique avec chien de garde (watchdog).
- On peut accorder un niveau de confiance NC = 0 pour un détecteur fixe de gaz chlore numérique sans chien de garde (watchdog).

³ Ces détecteurs font partie des systèmes complexes ayant une architecture monocanal (pas de tolérance aux défaillances).

⁴ Ces détecteurs font partie des systèmes simples ayant une architecture monocanal (pas de tolérance aux défaillances).

7. PRINCIPAUX CONSTRUCTEURS ET REVENDEURS

Le tableau 3 (non exhaustif) ci-dessous regroupe des constructeurs et des revendeurs de détecteurs de chlore fixes.

Noms	Coordonnées
ARELCO	231, rue de la Fontaine 94134 Fontenay-sous-bois Cedex
Autochim France	« Les Portes de Morangis » 9, avenue des Froides Bouillies 91420 MORANGIS
Compur Monitors GmbH & Co.KG (fabricant) France Compur Monitors SARL (revendeur)	155, avenue du Charles de Gaulle 92140 Clamart
Det Tronics France	Rue du cimetière 78790 Septeuil
Dräger Safety AG & Co. KGaA (fabricant) Dräger Safety France sas (revendeur)	3c, route de la fédération BP 141 67025 Strasbourg
G.E.I.T. Europe Sarl (fabricant) Environnement Process Analyse (E.P.A.) (revendeur)	ZA les pins 33820 Saint Aubin de Blaye
ISC Oldham	Rue Orfila - Zone Industrielle Est BP 417 62033 ARRAS Cedex
MSA Gallet	BP 90 - Zone Industrielle Sud 01400 Châtillon sur Chalaronne
SIMTRONICS	Z. I. des Paluds 792 Av. de la Fleuride, BP 11 061 13781 AUBAGNE Cedex

tableau 3 : Constructeurs et revendeurs de détecteurs de chlore fixes

8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I. ZDANÉVITCH, P. HURÉ - Les détecteurs de gaz – extrait de Travail & Sécurité, mai 1996, n°548, p.20-31.
- [2] S. BOUCHET, N. LÉPINE - Campagne d'évaluation de détecteurs fixes de gaz chlore, 2006.
- [3] S. BOUCHET, N. LÉPINE, A. WATTIER – Synthèse des résultats de la campagne d'évaluation sur les détecteurs fixes de gaz chlore, 2006.
- [4] N. AYRAULT - Évaluation des dispositifs de prévention et de protection utilisés pour réduire les risques d'accidents majeurs (DRA-039) Ω – 10, 2005.