

RAPPORT D'ÉTUDE

16/02/2015

N°DRA-14-142054-06146B

**Synthèse des résultats de la campagne
d'évaluation des détecteurs de gaz fixes de
chlorure d'hydrogène (HCl)**

INERIS

maîtriser le risque |
pour un développement durable |

Synthèse des résultats de la campagne d'évaluation des détecteurs de gaz fixes de chlorure d'hydrogène (HCl)

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

Sabine Kasprzycki, Nicolas Lépine, Jean-Charles Morin et Célia Sanchez

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédacteur	Relecteur	Vérificateur	Approbateur
NOM	Véronique DEBUY	Ahmed ADJADJ	Guillaume CHANTELAUVE	Bernard PIQUETTE
Titre	Responsable du laboratoire Unité Barrières Techniques de Sécurité	Responsable Programme Unité Barrières Techniques de Sécurité	Délégué Appui à l'administration Direction des Risques Accidentels	Directeur Adjoint Direction des Risques Accidentels
Visa				

TABLE DES MATIÈRES

1. GLOSSAIRE	5
2. CONTEXTE.....	6
3. INTRODUCTION.....	7
4. UTILISATION ET PROPRIETES DU CHLORURE D'HYDROGENE	8
5. PRESENTATION DES DETECTEURS SOUMIS AUX ESSAIS	10
5.1 Caractéristiques générales.....	10
5.2 Données des constructeurs.....	10
5.3 Coiffe de calibrage.....	13
6. BANC D'ESSAIS POUR L'EVALUATION DES PERFORMANCES DES DETECTEURS EN LABORATOIRE.....	14
6.1 Description du banc d'essais.....	14
6.2 Conditions d'essais.....	15
6.3 Préparation du matériel	15
7. RESULTATS DES ESSAIS	18
7.1 Temps de réponse.....	18
7.2 Influence du débit	20
7.3 Courbe de réponse.....	21
7.4 Influence de la température.....	24
7.5 Influence de l'humidité.....	26
7.6 Influence de l'exposition à d'autres gaz.....	28
7.7 Influence d'une faible hygrométrie sur 15 jours	30
7.8 Utilisation prolongée sous gaz de référence.....	31
7.9 Forte teneur.....	32
7.10 Dérive à long terme et endormissement.....	35
8. SYNTHESE.....	36
9. ANNEXES.....	40

1. GLOSSAIRE

Barrière technique de sécurité (ou mesure technique de sécurité ou mesure de maîtrise des risques) : Ensemble d'éléments techniques nécessaires et suffisants pour assurer une fonction de sécurité.

Fonction de sécurité : Fonction ayant pour but la réduction de la probabilité d'occurrence et/ou des effets et conséquences d'un événement non souhaité dans un système. Les principales actions assurées par les fonctions de sécurité en matière d'accidents majeurs dans les installations classées sont : empêcher, éviter, détecter, contrôler, limiter. Les fonctions de sécurité identifiées peuvent être assurées à partir de barrières techniques de sécurité, de barrières organisationnelles (activités humaines), ou plus généralement par la combinaison des deux. Une même fonction peut être assurée par plusieurs barrières de sécurité.

Temps de réponse T_x : Intervalle de temps requis entre le moment où une augmentation instantanée du titre volumique se produit à l'entrée du capteur et le moment où la réponse a une valeur définie de x% de l'indication finale.

Temps de récupération T_x : Intervalle de temps entre le moment où une baisse instantanée du titre volumique se produit au niveau de l'entrée du capteur et le moment où la réponse atteint une valeur définie de (x) % de l'indication initiale.

Temps de déclenchement des alarmes : Intervalle de temps entre le moment où le détecteur est soumis à une variation de concentration de gaz et le moment où les alarmes réglées à des seuils déterminés se déclenchent (allumage d'une DEL et/ou l'activation d'un relais).

ppm (partie par million) : concentration de gaz exprimée en volume telle que $1 \text{ ppm} = 10^{-4} \% \text{ v/v}$.

Sensibilisation : exposition au gaz de référence.

VLCT : Valeurs Limites d'exposition professionnelle à Court Terme se rapportent à une durée de référence de 15 minutes.

VLEP 8h : Valeurs limites d'exposition professionnelle sur 8 heures.

.

2. CONTEXTE

La loi du 30 juillet 2003 relative à la prévention des risques technologiques et naturels pour les Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) a introduit de nouveaux principes pour la réalisation des études de danger (EDD) exigées dans le cadre de la demande d'autorisation d'exploiter. L'article 4 de la loi du 30 juillet 2003, repris dans l'article L512-1 du Code de l'Environnement, rappelle que l'EDD doit préciser tous les risques que l'activité peut créer, en cas d'accident, pour la santé, l'environnement et les biens. Il ajoute aux dispositions concernant l'EDD que « cette étude donne lieu à une analyse de risques qui prend en compte la probabilité d'occurrence, la cinétique et la gravité des accidents potentiels selon une méthodologie qu'elle explicite ».

La gravité des accidents et leur probabilité d'occurrence potentielle ne peuvent pas être évaluées sans analyser les mesures de maîtrise des risques (MMR) que l'exploitant se propose de mettre en place. L'article 4 de l'arrêté du 29 septembre 2005¹ précise que « *pour être prises en compte dans l'évaluation de la probabilité, les mesures de maîtrise des risques doivent être efficaces, avoir une cinétique de mise en œuvre en adéquation avec celle des événements à maîtriser, être testées et maintenues de façon à garantir la pérennité du positionnement précité* ».

Les données relatives à l'efficacité des MMR et au temps de réponse des dispositifs de mesurage utilisés au sein de ces MMR en fonction de leurs contextes d'utilisation sont peu disponibles ou inexistantes dans la littérature.

L'INERIS, dans le cadre du programme d'appui technique « Evaluation des performances des Barrières Techniques de Sécurité », a pour objectif de réaliser des essais afin d'apporter des compléments techniques relatifs aux performances des Barrières Techniques de Sécurité (BTS).

Le but est d'éclairer les utilisateurs et les pouvoirs publics sur les points importants à considérer pour le choix et l'utilisation des détecteurs de chlorure d'hydrogène, notamment lorsqu'ils sont utilisés en tant que composant d'une barrière technique de sécurité.

¹ Arrêté du 29 septembre 2005 relatif à l'évaluation et à la prise en compte de la probabilité d'occurrence, de la cinétique, de l'intensité des effets et de la gravité des conséquences des accidents potentiels dans les études de dangers des installations classées soumises à autorisation

3. INTRODUCTION

Ce rapport présente les résultats de la campagne d'évaluation des performances des détecteurs de gaz fixes de chlorure d'hydrogène (HCl) réalisée par le laboratoire "Capteurs et Équipements de Sécurité" (LCAP) de la Direction des Risques Accidentels de l'INERIS.

Cette campagne a été réalisée dans le cadre d'un projet partenarial entre l'INERIS et l'EXERA (association d'Exploitants d'Équipements de Mesure, de Régulation et d'Automatismes).

L'objectif est de mener une évaluation comparative des performances et des limites d'utilisation de détecteurs de chlorure d'hydrogène (HCl) à technologie électrochimique du marché pour un usage industriel.

Le protocole d'essai a été établi et validé par la commission technique AIDS (Analyse Industrielle Détection Sécurité) de l'EXERA, en accord avec les constructeurs participant à la campagne.

Ce protocole d'essais a pour principaux objectifs d'évaluer :

- les performances métrologiques des détecteurs : mesures des temps de déclenchement des alarmes, du temps de réponse, des courbes de réponse, l'influence du débit de calibrage, ainsi que la dérive dans le temps (endormissement des appareils).
- les performances des détecteurs pour différentes conditions de température, d'humidité de leur domaine d'utilisation.
- le comportement des détecteurs dans différentes conditions d'exposition : réponse des appareils à d'autres gaz, effets de fortes concentrations et d'exposition prolongée sous gaz d'essai, ainsi que l'endormissement.

Le protocole a été établi afin d'évaluer les performances des détecteurs lors d'expositions contrôlées en laboratoire. Les résultats sont valables dans ce contexte d'expérimentation. L'INERIS ne peut garantir que les résultats des essais sont représentatifs de l'ensemble des phénomènes qui peuvent se produire sur des sites industriels en situation réelle/accidentelle.

Cinq détecteurs de fabricants différents ont été soumis aux essais. Chaque fabricant a fourni deux détecteurs identiques pour cette campagne d'essais (1 détecteur pour les essais de dérive à long terme et 1 appareil pour tous les autres essais)

4. UTILISATION ET PROPRIETES DU CHLORURE D'HYDROGENE

Les informations reportées ci-dessous sont issues de la Fiche toxicologique Chlorure d'hydrogène et solutions aqueuses (FT 13 INRS 2010), de la Fiche de toxicité aiguë par inhalation de l'Acide chlorhydrique (INERIS 2008) ou du Portail Substances Chimiques de l'INERIS.

L'acide chlorhydrique est utilisé dans l'industrie métallurgique (en particulier désétamage, décapage ou détartrage des métaux), dans l'industrie pharmaceutique, photographique et alimentaire, dans l'industrie des matières plastiques et des matières colorantes et dans l'industrie des colles et gélatines. Il est également utilisé comme agent d'hydrolyse, catalyseur de réactions et réactif analytique, dans la préparation de chlorures et sels métalliques divers et dans la fabrication d'engrais.

Le chlorure d'hydrogène anhydre est un gaz incolore, d'odeur âcre et irritante, facilement liquéfiable. Il est très soluble dans l'eau et sa dissolution s'accompagne d'un très grand dégagement de chaleur. L'acide chlorhydrique résultant de la dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau est un acide fort totalement dissocié en protons et ions chlorures, très réactif.

Les principales caractéristiques du chlorure d'hydrogène sont reportées dans le Tableau 1, les seuils de toxicité aiguë par inhalation dans le Tableau 2.

Caractéristique	Valeur
Masse molaire	36,46 g/mol
Température d'ébullition	-85,05°C
Densité de vapeur (air=1)	1,268
Pression de vapeur	4220 kPa à 20 °C
Seuil de perception (SP)	0,31 ppm
EXPLOSIVITE	
LIE (Limite Inférieure d'explosivité)	-
LSE (Limite Supérieure d'explosivité)	-
TOXICITE (exposition travailleur)	
VLEP (8 heures)	-
VLCT (15 minutes)	5 ppm

Tableau 1: Caractéristiques principales du chlorure d'hydrogène (HCl)

Concentration	Temps d'exposition (min.)				
	1	10	20	30	60
Seuil des effets létaux significatifs SELS (ppm)	19 975	2 149	1 099	742	379
Seuil des premiers effets létaux SPEL (ppm)	11 000	1 300	680	470	240
Seuil des effets irréversibles SEI (ppm)	2 410	240	120	80	40

Tableau 2 : Seuils de toxicité aiguë par inhalation du chlorure d'hydrogène (HCl)

5. PRESENTATION DES DETECTEURS SOUMIS AUX ESSAIS

5.1 CARACTERISTIQUES GENERALES

Les cinq détecteurs soumis aux essais sont des détecteurs à technologie électrochimique (ANNEXE 2). Ils sont nommés D1, D2, D3, D4 et D5 dans la suite du présent rapport.

Les principales caractéristiques des appareils en test sont reportées dans le Tableau 3 .

Appareils	Principe de mesure	Gamme de mesure	Résolution de l'afficheur	Réglage du seuil d'alarme (pour les essais)
D1	Cellule électrochimique	0 - 30 ppm	0,1 ppm	5 ppm
D2		0 - 50 ppm	0,1 ppm	
D3		0 - 30 ppm	0,1 ppm	
D4		0 - 50 ppm	1 ppm	
D5		0 - 30 ppm	0,1 ppm	

Tableau 3 : Principales caractéristiques des appareils en test

5.2 DONNEES DES CONSTRUCTEURS

Les données des constructeurs en relation avec les essais réalisés sont reportées dans le Tableau 4.

Appareil	Conditions de stockage	Conditions ambiantes	Temps de réponse	Précision de la mesure	Dérive	Influence de la température	Durée de vie de la cellule
D1	4°C à 20°C 20 à 60 %HR (6 mois max)	-20°C à 40°C 10 à 95 %HR	T ₅₀ = 30 s T ₉₀ = 150 s	± 0,5 ppm entre 0 et 10 ppm	Pas de données	Pas de données	26 mois
D2	-20°C à +50°C	-20°C à 50°C 15 à 90 %HR	T ₉₀ < 160s	< 2,5 ppm entre 0 et 40°C linéarité < 1 ppm	Zéro < 1 ppm (0 à 40°C) Sensibilité < 1 ppm/mois	Zéro < 1,5 ppm (0 à 40°C) Sensibilité < 2,5 ppm	24 mois
D3	0°C à +4°C 40 à 60 %HR	-20°C à 40°C 10 à 95 %HR	T ₅₀ = 30 s T ₉₀ = 70 s	linéarité < 5%PE*(=1,5ppm)	< 3 % / mois	Pas de données	36 mois
D4	-40°C à +70°C	0°C à 40°C 35 à 95 %HR	T ₂₀ < 12 s T ₅₀ < 30 s	linéarité 2 ppm ou ± 10%PE* répétabilité 2 ppm ou ± 10%PE*	Zéro < 5 % / an Sensibilité < 10 % / an	Pas de données	24 mois
D5	-20°C à +65°C 0°C à 40°C (capteur)	-20°C à 65°C 5 à 95 %HR	T ₂₀ < 10 s T ₆₃ < 20 s	< ±1 ppm ou < ±5%	< -15% / an	Pas de données	> 18 mois dans air ambiant
Spécifications manquantes dans les notices (par rapport aux essais réalisés)							
D1 D2 D3 D4 D5	Temps de déclenchement d'alarme	Influence de la variation du débit de calibrage	Influence de l'humidité	Phénomène Endormissement	Liste des interférents et coefficients de réponse pour D1, D2 et D4		

Tableau 4 : Données des constructeurs

* PE : Pleine Echelle

Les recommandations des constructeurs concernant la maintenance des appareils sont les suivantes :

Appareil	Information contenue dans les notices des appareils concernant la vérification des détecteurs
D1	<ul style="list-style-type: none"> • Test des installations fixes de détection de gaz, à une périodicité inférieure à 3 mois, consistant à injecter sur le capteur du gaz étalon à une concentration suffisante pour déclencher les alarmes pré réglées. • Etalonnage complet des détecteurs à l'aide d'une concentration de gaz étalon connue et certifiée, tous les 3 ou 4 mois. <p>La fréquence des tests au gaz dépend de l'application industrielle où sont utilisés les capteurs. Le contrôle sera fréquent dans les mois qui suivent le démarrage de l'installation, puis il pourra être espacé si aucune dérive importante n'est constatée.</p> <p>La fréquence des calibrages sera adaptée en fonction du résultat des tests. Cependant, elle ne saura être supérieure à un an.</p> <p>Si un détecteur ne réagit pas au contact du gaz, un calibrage est obligatoire</p>
D2	<p>Contrôle du zéro : un contrôle mensuel est recommandé</p> <p>Contrôle du calibrage : Un essai au gaz est recommandé tous les 3 mois, et le calibrage ajusté si nécessaire.</p>
D3	<p>Si la surveillance exige un très haut degré de précision, il est conseillé de procéder à un étalonnage mensuel avec un gaz étalon de concentration connue.</p>
D4	<p>Il est de bonne pratique de re-calibrer le détecteur après son installation définitive. La fréquence des tests de calibrage dépend de la durée de fonctionnement et de l'exposition chimique des capteurs. Les capteurs neufs doivent être calibrés plus souvent jusqu'à ce que les états de calibrage prouvent leur stabilité. La fréquence de calibrage peut alors être réduite à celle fixée par le directeur de la sécurité de l'usine.</p> <p>Pour être sur de disposer d'un capteur pleinement opérationnel, effectuez un test de calibrage et un réglage à l'utilisation initiale et ensuite à intervalle régulier</p>
D5	<p>Calibration à intervalles réguliers définis par une personne responsable des dispositifs de sécurité gaz L'intervalle de calibrage régulier dépend du capteur utilisé et des conditions d'utilisation. L'intervalle de calibration pré réglé est de 6 mois, avec une plage de réglage possible entre 1 jour et 12 mois.</p>

5.3 COIFFE DE CALIBRAGE

Chaque détecteur a été fourni par le constructeur avec une coiffe qui permet son calibrage avec un gaz de référence. Les coiffes fournies ont des conceptions différentes, par les matériaux utilisés (plastiques, téflon ou inox), par leur forme, volume, circulation du flux à l'horizontale ou à la verticale, rétrécissements en entrée et sortie de coiffe, etc.).

Les coiffes utilisées pour réaliser les essais de cette campagne comprennent une entrée et une sortie de gaz, deux schémas sont présentés sur la Figure 1. Le débit de gaz d'essai circulant dans la coiffe est celui préconisé par le constructeur.

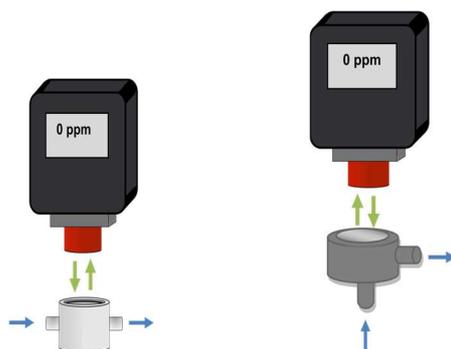


Figure 1 : Schéma type de la coiffe de calibrage

L'utilisation des coiffes pouvant influencer la réponse de l'appareil, les résultats de cette campagne sont donc uniquement valables dans ce contexte d'expérimentation.

Les essais de cette campagne ont été réalisés à l'aide de la coiffe de calibrage fournie par le constructeur, essai en « dynamique ». Les résultats peuvent être différents si le détecteur est placé en ambiance (diffusion purement passive).

6. BANC D'ESSAIS POUR L'ÉVALUATION DES PERFORMANCES DES DETECTEURS EN LABORATOIRE

Pour cette campagne d'évaluation, l'INERIS a conçu, développé et validé un banc d'essais spécifique pour la génération de chlorure d'hydrogène.

6.1 DESCRIPTION DU BANC D'ESSAIS

Le chlorure d'hydrogène étant un gaz corrosif et réactif, la difficulté technique principale repose sur la génération d'un mélange stable et de concentration connue.

Une attention particulière a été portée sur le choix des matériaux constitutifs du banc d'essais (électrovannes, débitmètres, raccords, détendeurs, etc.). Les matériaux ont été choisis au regard de normes relatives à la compatibilité des matériaux, et d'essais préliminaires réalisés par l'INERIS.

La génération de chlorure d'hydrogène a été réalisée par méthode volumétrique dynamique à partir de bouteilles de gaz certifiées. Les concentrations des bouteilles de référence ont été vérifiées par des analyses en laboratoire.

Le schéma de principe du banc de génération de HCl est présenté sur la Figure 2. La génération des mélanges a été suivie en continu à l'aide d'un analyseur FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy).

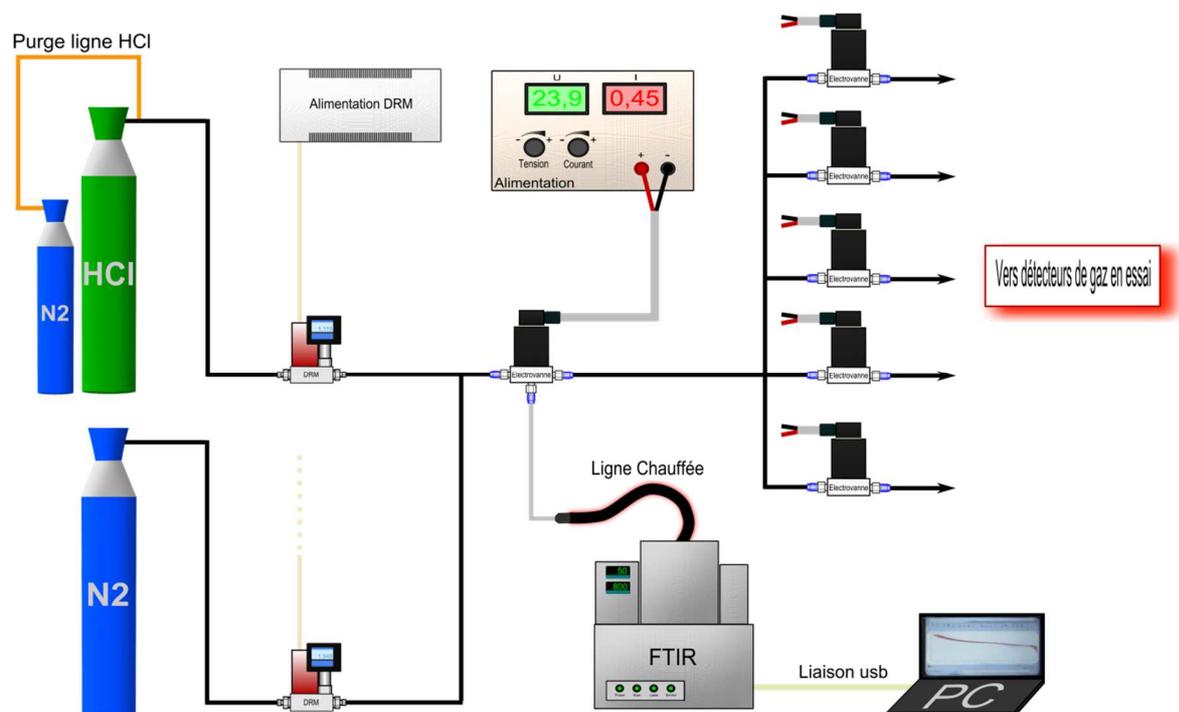


Figure 2 : Schéma de principe du banc de génération du HCl - Essais réalisés en gaz sec -

6.2 CONDITIONS D'ESSAIS

Sauf spécification contraire, les essais ont été réalisés dans les conditions ambiantes suivantes :

- température constante à ± 5 °C dans la plage de 15 à 35 °C,
- humidité relative constante à ± 10 % HR dans la plage de 30 à 70 % HR.
- pression atmosphérique constante à ± 10 % dans la plage de 86 à 108 kPa,

Le gaz d'essai de référence est le chlorure d'hydrogène à la concentration de 10 ppm (gaz sec).

6.3 PREPARATION DU MATERIEL

Les détecteurs reçus ont été initialement calibrés par les constructeurs, les seuils d'alarmes réglés au seuil de 5 ppm HCl.

6.3.1 ENTREPOSAGE HORS TENSION

Préalablement aux essais, tous les détecteurs ont été soumis à un essai d'entreposage hors tension, selon le cycle suivant :

- (-20 ± 2) °C pendant 24 heures,
- (20 ± 5) °C pendant 24 heures,
- (35 ± 2) °C pendant 24 heures,
- (20 ± 5) °C pendant 24 heures.

Suite à ce cycle, aucune anomalie n'a été notée pour tous les appareils.

6.3.2 EXPOSITION AU GAZ DE REFERENCE

Suite à l'entreposage hors tension, et avant calibrage par le laboratoire, chaque détecteur a été soumis 10 fois au gaz de référence. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5 .

Les appareils ont ensuite été calibrés, à l'aide de leur coiffe d'étalonnage, avec le gaz de référence. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6.

Appareils	Air (zéro) 0 ppm	Gaz de référence (10 mesures) Concentration 11,7 ppm HCl									
		D1	0,0	6,8	7,1	7,1	7,2	7,2	7,1	7,1	7,1
D2	0,1	7,5	8,2	8,4	8,6	8,8	8,9	9,0	9,0	9,1	9,3
D3	0,0	3,3	3,8	4,0	4,1	4,3	4,2	4,3	4,3	4,4	4,4
D4	0,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
D5	0,0	6,3	6,7	8,0	8,0	8,3	8,1	7,8	8,3	8,9	8,8

Tableau 5 : Réponse initiale des appareils (calibrage constructeur)

Appareils	Air (zéro) 0 ppm	Gaz de référence Concentration 11,7 ppm HCl
D1	0,0	11,5 ppm
D2	0,1	11,1 ppm
D3	0,0	11,3 ppm
D4	0	11 ppm
D5	0,0	11,1 ppm

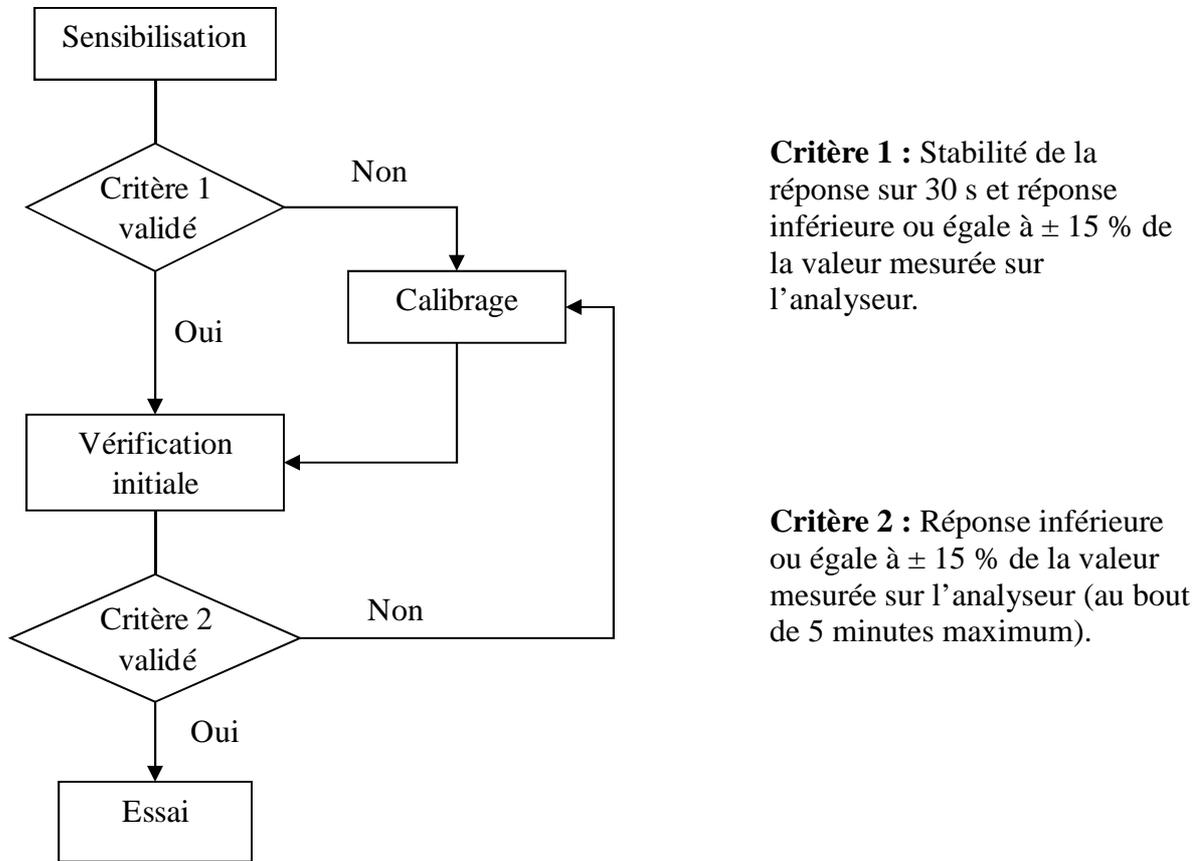
Tableau 6 : Réponse des appareils après calibrage

Tous les appareils reçus nécessitaient un calibrage à l'arrivée dans le laboratoire. La réponse initiale des appareils est 25% à 65% inférieure à la concentration de gaz de référence appliquée.

Après calibrage, l'ensemble des détecteurs indiquent une réponse conforme à la concentration appliquée.

6.3.3 CRITERES RETENUS POUR LA REALISATION DES ESSAIS

Afin de s'assurer du fonctionnement des détecteurs avant chaque essai, le cycle de préparation décrit dans le synoptique Figure 3 a été défini.



Critère 1 : Stabilité de la réponse sur 30 s et réponse inférieure ou égale à $\pm 15\%$ de la valeur mesurée sur l'analyseur.

Critère 2 : Réponse inférieure ou égale à $\pm 15\%$ de la valeur mesurée sur l'analyseur (au bout de 5 minutes maximum).

Figure 3: Synoptique du cycle de préparation des détecteurs lors des essais

La première étape consiste à sensibiliser la cellule afin d'atteindre une réponse stable sur 30 secondes et inférieure ou égale à $\pm 15\%$ de la valeur de référence mesurée sur l'analyseur.

Si la réponse sort de l'intervalle $\pm 15\%$ autour de la valeur de référence mesurée sur l'analyseur, l'appareil est calibré.

Suite au calibrage, le détecteur est de nouveau exposé au gaz de référence pendant 5 minutes. Si la réponse se situe dans l'intervalle de $\pm 15\%$ autour de la valeur de référence mesurée sur l'analyseur, l'essai est réalisé ; dans le cas contraire, un nouveau calibrage est effectué.

Ce cycle de préparation a été mis en œuvre pour tous les essais du protocole (sauf précision particulière).

7. RESULTATS DES ESSAIS

Les résultats des essais sont présentés dans les paragraphes suivants.

7.1 TEMPS DE REPONSE

Le gaz d'essai de référence à 10 ppm HCl est injecté au moyen de la coiffe de calibrage au débit mentionné par le constructeur. Les mesures ont été réalisées trois fois. Le gaz est injecté jusqu'à stabilisation de la mesure, ou, à défaut, au maximum pendant 5 minutes.

Les temps de réponse T_{50} et T_{90} sont mesurés, ainsi que les temps de récupération, T_{50} et T_{10} , et le temps de déclenchement de l'alarme (réglée à 5 ppm).

Le Tableau 7 synthétise les moyennes des temps mesurés, ainsi que les données fournies par les constructeurs (.Les valeurs non conformes avec les données constructeurs sont indiquées en gras).

Appareils	Temps de réponse (s)		Données constructeur	Temps de récupération (s)		Temps de déclenchement de l'alarme (5 ppm)
	T_{50}	T_{90}		T_{50}	T_{10}	
D1	20 s	100 s	$T_{50} = 30$ s $T_{90} = 150$ s	3 s	5 s	19 s
D2	28 s	94 s	$T_{90} < 160$ s	17 s	55 s	24 s
D3	18 s	95 s	$T_{50} = 30$ s $T_{90} = 70$ s	4 s	21 s	17 s
D4	8 s	34 s	$T_{20} < 12$ s $T_{50} < 30$ s	3 s	10 s	8 s
D5	14 s $T_{20} = 13$s	31 s $T_{63} = 20$ s	$T_{20} < 10$ s $T_{63} < 20$ s	5 s	19 s	14 s

Tableau 7 : Résultats des essais temps de réponse

Le constructeur D5 indique des temps de réponse T_{20} et T_{63} . Ces valeurs ont également été relevées sur les enregistrements pour comparaison.

Le constructeur D4 indique des temps de réponse T_{20} et T_{50} et pas de T_{90} .

Dans les conditions de l'essai, mode d'exposition dynamique et après sensibilisation préalable éventuelle, les temps de réponse sont conformes (pour 3 appareils sur 5) à ce qui est annoncé par les fabricants.

Sur l'ensemble des mesures et des appareils, les temps relevés sont :

- Temps de réponse à 50% de la valeur finale : $T_{50} \leq 30$ s
- Temps de réponse à 90% de la valeur finale : $T_{90} \leq 100$ s
- Temps de déclenchement de l'alarme réglée à 5 ppm : $T_{\text{alarme}} \leq 25$ s
- Temps de récupération: $T_{10} \leq 55$ s

Les temps de réponse ont été déterminés en « dynamique », des essais en « statique » pourraient montrer des temps de réponse plus longs.

Pour information, les exigences de performances de la norme NF EN 45544² sont, :

- Temps de réponse pour un **gaz d'essai de référence à 5 ppm** :
 $T_{50} < 60$ s et $t_{90} < 150$ s,
- Temps de récupération : $T_{10} \leq 300$ s,
- Temps de déclenchement de l'alarme pour un **seuil d'alarme réglé à 4 ppm** pour un **gaz d'essai à 25 ppm** :
 $T_{\text{alarme}} \leq 20$ s.

Les temps de réponse (T_{50} et T_{90}) et de récupération (T_{10}) peuvent éventuellement être comparés aux prescriptions de la norme. Toutefois, la concentration du gaz d'essai étant plus faible dans l'essai normalisé, ceci pourrait conduire à des temps de réponse plus longs.

Par contre, Les temps de déclenchement ne peuvent pas être comparés aux prescriptions de la norme, la valeur du seuil d'alarme et surtout du gaz d'essai étant différentes. L'essai normalisé conduirait à des temps de déclenchement d'alarme plus courts.

² Norme NF EN 45544 : Atmosphères des lieux de travail - Appareillage électrique utilisé pour la détection directe des vapeurs et gaz toxiques et le mesurage direct de leur concentration

7.2 INFLUENCE DU DEBIT

L'appareil est soumis successivement au gaz de référence à son débit nominal puis au gaz de référence avec une variation de + 50 % et de – 50 % par rapport au débit nominal. Le gaz d'essai de référence a été injecté au moyen de la coiffe de calibrage fournie.

Le débit nominal est de 0,5 L/min pour les détecteurs D1, D2, D4 et D5 et de 0,45 L/min pour le détecteur D3.

Le gaz a été injecté jusqu'à stabilisation de la mesure et au maximum pendant 5 minutes. Les résultats des essais sont présentés sur la Figure 4.

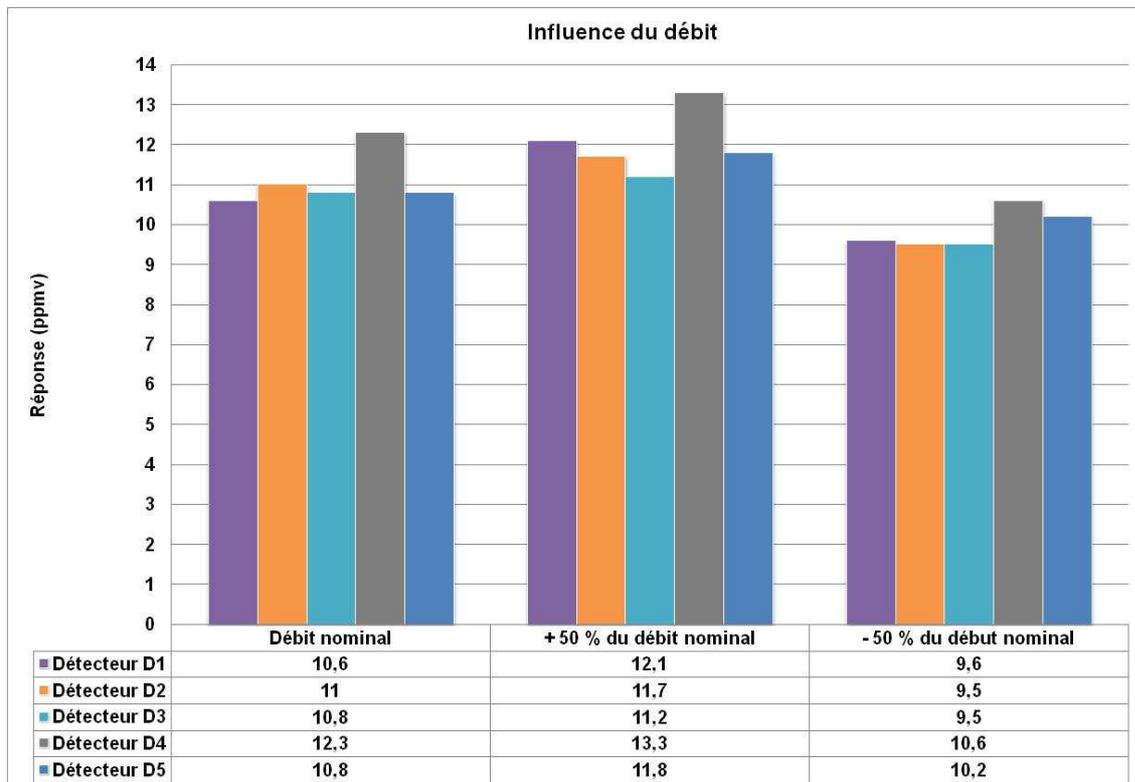


Figure 4 : Résultats des essais « influence du débit » pour une exposition de 11 ppm HCl

Les variations de débit dans la coiffe de calibrage ont globalement un impact limité sur la réponse des détecteurs. Les réponses varient de moins de 15% pour l'ensemble des détecteurs.

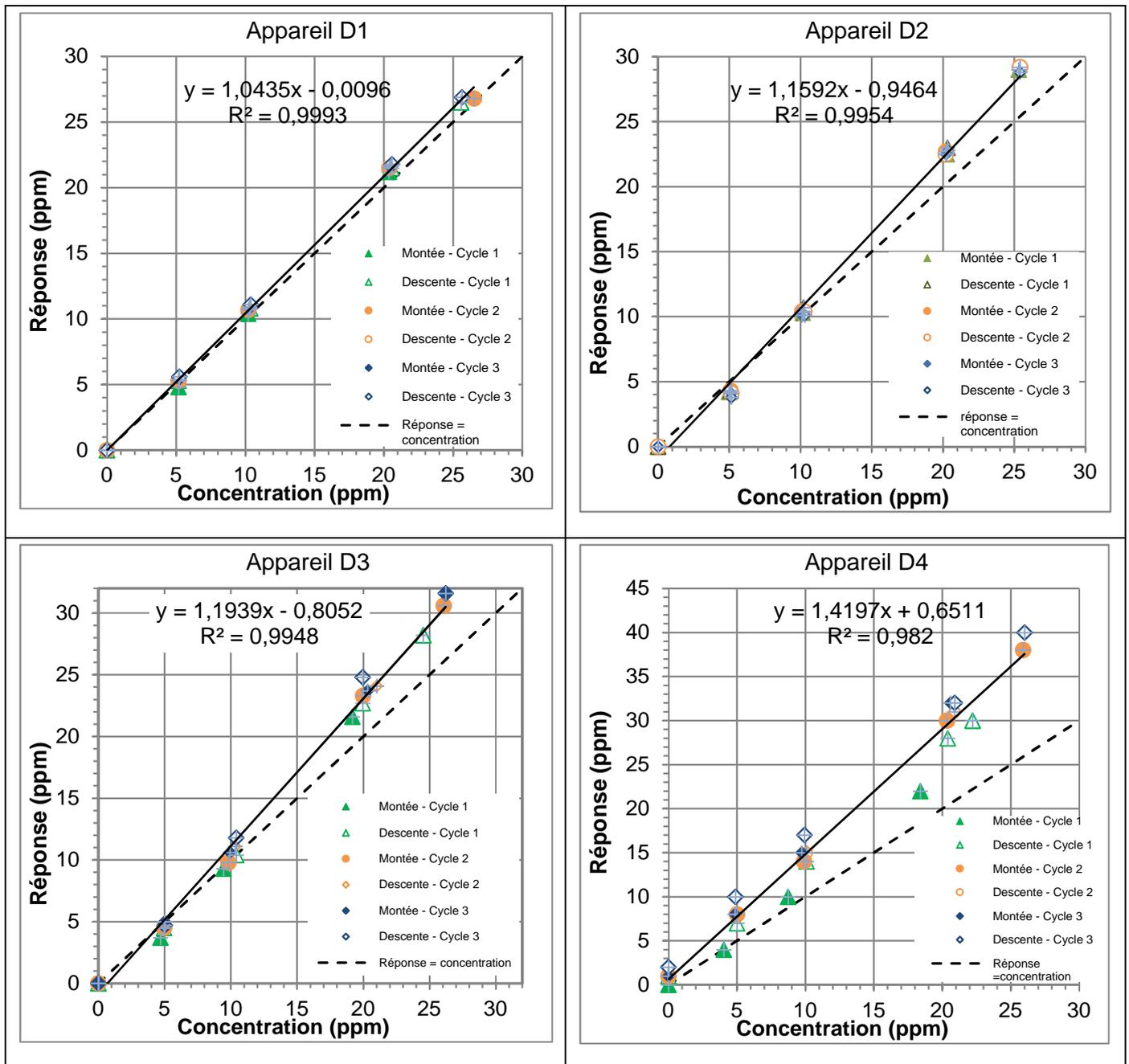
Les constructeurs précisent le débit nominal à appliquer mais n'indiquent pas une influence potentielle de la variation du débit.

7.3 COURBE DE REPONSE

Après une mesure dans l'air ambiant, le détecteur est exposé à des concentrations croissantes de 5, 10, 20 et 25 ppm de HCl, puis décroissantes de 20, 10 et 5 ppm de HCl. Cette séquence est répétée 3 fois.

Le gaz est injecté jusqu'à stabilisation de la mesure, ou, au maximum pendant 5 minutes. Entre chaque concentration, le détecteur est exposé à l'air ambiant pour retour à zéro.

Les courbes de réponse sont présentées ci-dessous (Figure 5).



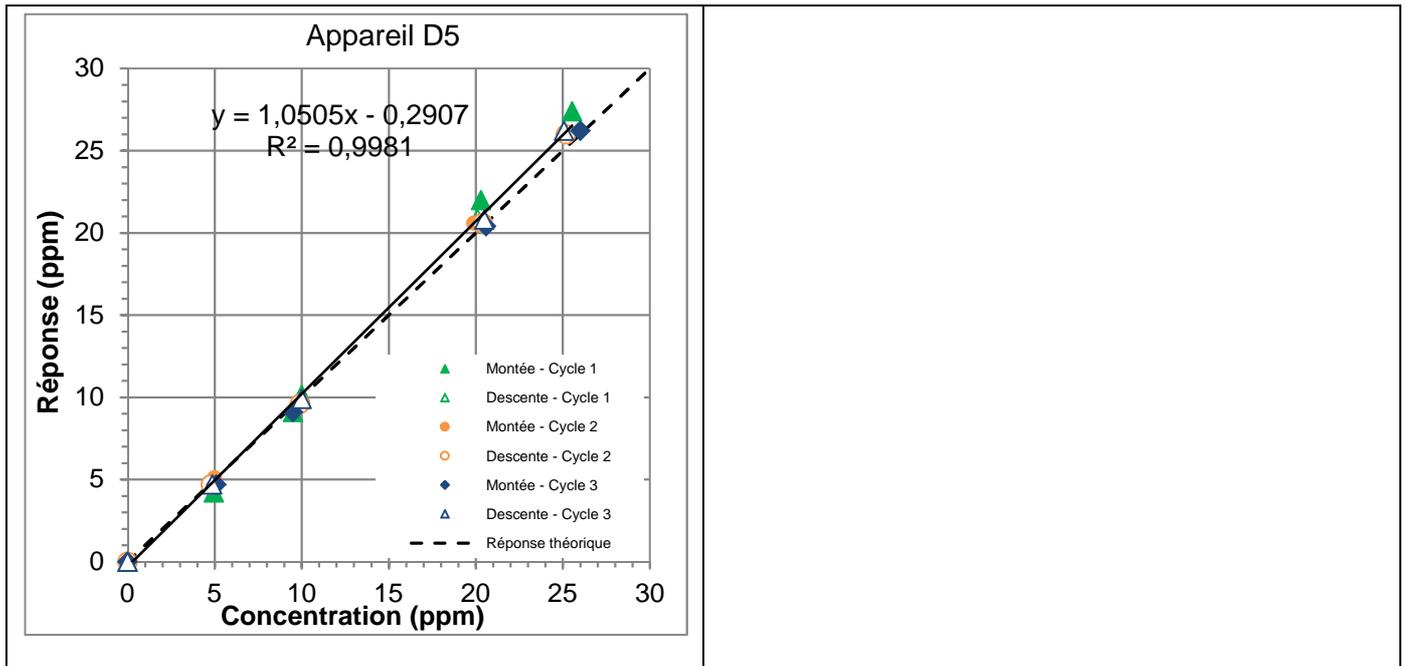


Figure 5 : Courbes de réponse

Les résultats sont synthétisés dans le Tableau 8 :

Appareil	Linéarité	Ecart de réponse par rapport à la concentration appliquée	Spécifications du constructeur	Observation
D1	Réponse linéaire	< 1,1 ppm ou +6%	Précision \pm 0,5 ppm entre 0 et 10 ppm	Réponse juste et linéaire <i>Linéarité conforme, justesse non conforme aux spécifications du constructeur</i>
D2	Réponse linéaire	-1 ppm ou -20% (à 5ppm) < 3,6 ppm ou 14%	Précision < 2,5 ppm entre 0 et 40°C linéarité < 1 ppm	Réponse linéaire Sous-estimation de la réponse à 5 ppm ; légère surestimation au-delà de 10 ppm <i>Linéarité conforme, justesse non conforme aux spécifications du constructeur</i>
D3	Réponse linéaire	< -1 ppm ou -20% (à 5ppm) < 4,5 ppm ou +18%	linéarité < 5%PE*(=1,5ppm)	Réponse linéaire Sous-estimation de la réponse à 5 ppm ; légère surestimation au-delà de 10 ppm <i>Linéarité Conforme, justesse non spécifiée par constructeur</i>
D4	Réponse linéaire de chaque cycle	Cycle 1 : -1% à +40% Cycle 2 : +41% à +65% Cycle 3 : +54% à +104%	linéarité 2 ppm ou \pm 10%PE* répétabilité 2 ppm ou \pm 10%PE*	Dérive importante de la réponse du détecteur au-dessus de 10ppm HCl lors du 1 ^{er} cycle, puis des suivants <i>Non Conforme aux spécifications du constructeur</i>
D5	Réponse linéaire	< 1,3 ppm ou \pm 5%	Précision < \pm 1 ppm ou < \pm 5%	Réponse juste et linéaire <i>Conforme aux spécifications du constructeur</i>

Tableau 8 : Synthèse de l'essai Courbes de réponse

Excepté l'appareil D4 qui dérive à chaque cycle de concentration, la réponse des appareils est globalement linéaire et juste.

Les écarts de mesure sont supérieurs à ceux annoncés par les constructeurs pour 4 appareils sur 5.

7.4 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Le schéma du banc d'essais pour les essais température est représenté Figure 6. Les essais ont été réalisés pour les températures de 5 et 35°C.

Le déroulement de l'essai a été le suivant :

- vérification de la réponse des détecteurs à 20°C (valeur de référence),
- stabilisation des détecteurs à la température de l'essai,
- exposition au gaz d'essai (10 ppm HCl) à la température stabilisée.

Les expositions au gaz d'essai de référence ont été de 5 minutes pour chaque palier de température.

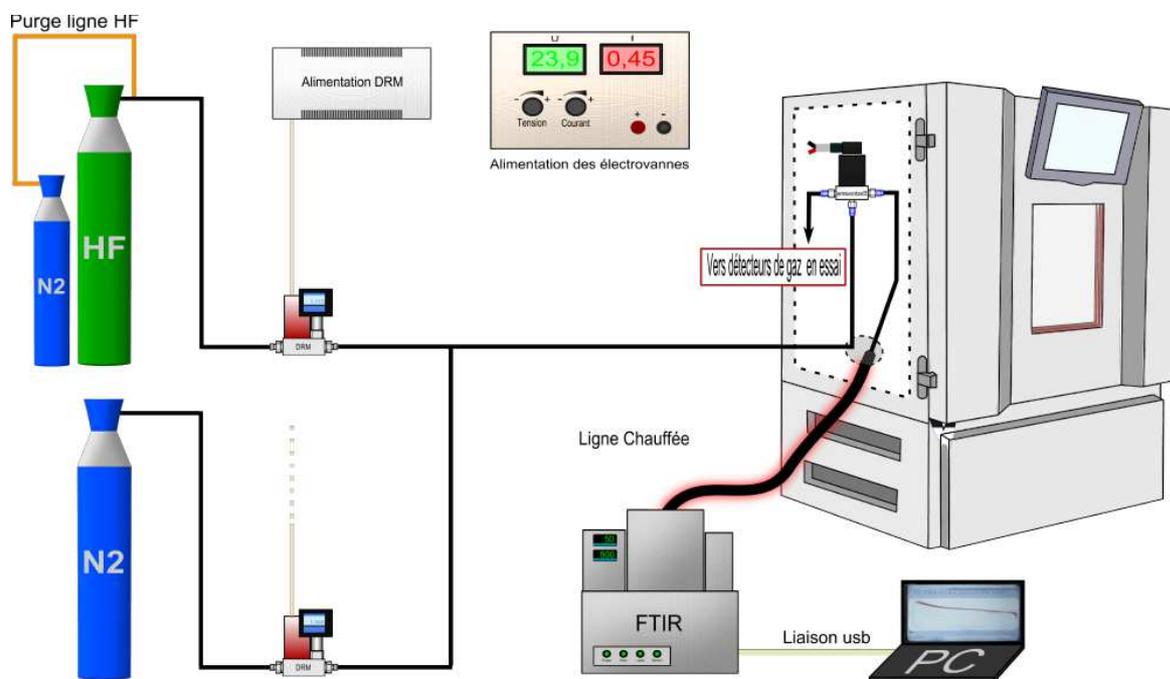


Figure 6 : Schéma du montage pour l'essai température

La réponse des appareils dans l'air et dans le gaz d'essai a été relevée à chaque température. Les temps de réponse et temps de déclenchement de l'alarme sont également mesurés.

Du fait de la configuration de l'essai, le calibrage n'a pas été réalisable à chaque température. Chaque résultat doit être comparé à la valeur de référence à 20°C.

Les résultats de l'essai en température sont présentés dans le Tableau 9 et le Tableau 10 :

Appareils	Températures				Observation
	20°C (référence)	5 °C	20°C (référence)	35 °C	
D1	9,3 ppm	10,0 ppm	11,0 ppm	11,9 ppm	Ecarts < 1 ppm ou 10% Pas d'influence
D2	8,3 ppm	3,8 ppm	10,8 ppm	13,4 ppm	Défaut dans l'air à 5°C Très Forte influence à 5°C Air : 2.9 ppm à 35°C Influence significative à 35°C
D3	9,0 ppm	9,7 ppm	11,1 ppm	9,8 ppm	Ecart max de 1,3 ppm ou 13% Faible influence
D4	9 ppm	10 ppm	11 ppm	12 ppm	Ecarts < 1 ppm ou 10% Pas d'influence
D5	9,6 ppm	10,1 ppm	11 ppm	11,3 ppm	Ecarts < 1 ppm ou 10% Pas d'influence

Tableau 9 : Influence de la température - Réponse des appareils à 10 ppm HCl

Appareils	Temps	Températures			Observation
		20 °C	5 °C	35 °C	
D1	T _{alarme} (5ppm)	36 s	45 s	29 s	Pas d'influence
	T ₉₀	175 s	171 s	127 s	Pas d'influence
D2	T _{alarme} (5ppm)	39 s	Non atteint	24 s	-
	T ₉₀	146 s	Non pertinent	135 s	-
D3	T _{alarme} (5ppm)	25 s	70 s	35 s	Très forte influence à 5°C
	T ₉₀	112 s	208 s	152 s	Très forte influence à 5°C Forte influence à 35°C
D4	T _{alarme} (5ppm)	23 s	56 s	29 s	Très forte influence à 5°C
	T ₉₀	62 s	158 s	149 s	Très forte influence à 5°C et 35°C
D5	T _{alarme} (5ppm)	41 s	61 s	39 s	Forte influence à 5°C
	T ₉₀	116 s	146 s	121 s	Influence significative à 5°C

Tableau 10 : Influence de la température – Temps de déclenchement de l'alarme (T_{alarme}) et temps de réponse (T₉₀) des appareils

Les résultats des essais en température mettent en évidence que :

- La réponse des détecteurs D1, D3, D4 et D5 est peu ou pas influencée à 5 °C et à 35 °C.
- La réponse du détecteur D2 est très fortement influencée ($> - 50 \%$) à 5°C, et significativement influencé ($+ 25 \%$) à 35°C. L'analyse des temps de réponse n'est donc pas pertinente pour cet appareil
- Les temps de déclenchement de l'alarme et temps de réponse ne sont pas modifiés pour 1 appareil (D1)
- Les temps de déclenchement de l'alarme sont fortement augmentés pour 3 appareils à 5 °C et 2 appareils à 35 °C..
- Les temps de réponse sont augmentés pour 3 appareils à 5 °C et 2 appareils à 35 °C.

Un seul constructeur (D2) précise une influence de la température pour son appareil. Nos résultats ne sont pas en accord avec ce qui est spécifié par le constructeur.

7.5 INFLUENCE DE L'HUMIDITE

Le schéma du banc d'essai pour les essais en humidité est représenté Figure 7.

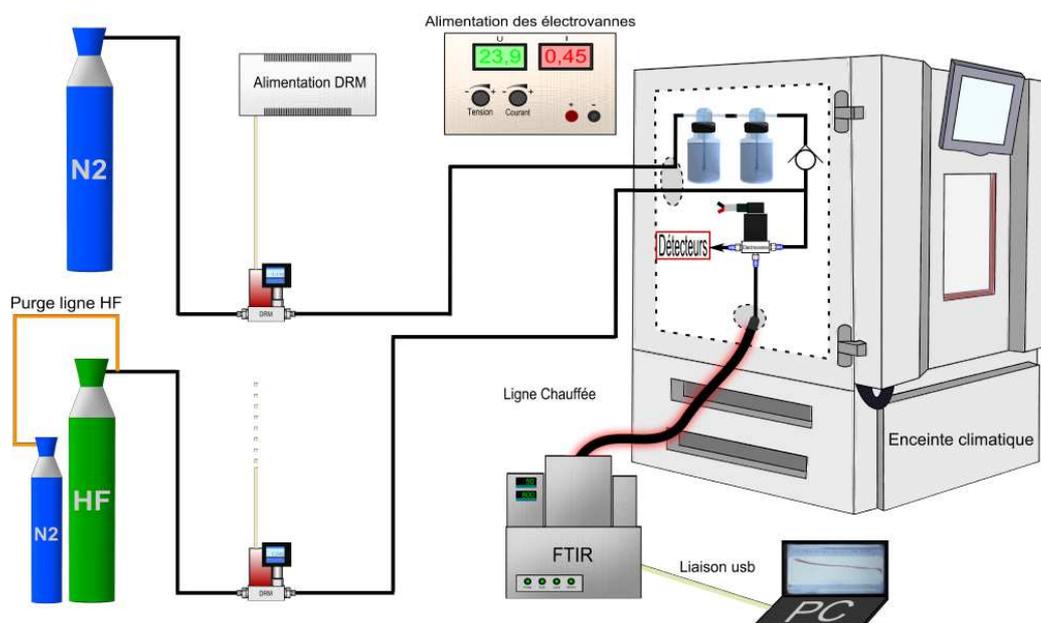


Figure 7 : Schéma du montage pour l'essai humidité

Les essais ont été réalisés pour des humidités de 0 (gaz sec), 50 et 90 % HR à 20 °C et de 80 % HR à 35 °C.

La séquence de l'essai est la suivante :

- vérification de la réponse des détecteurs à 20 °C, 0 % HR (gaz sec),
- stabilisation des détecteurs à la température et à l'humidité spécifiée,
- humidification du gaz d'essai à la valeur souhaitée (vérification de la concentration et de l'humidité réalisée avec l'analyseur FTIR),
- les paramètres d'essais étant atteints et stables, exposition des détecteurs au gaz d'essai humidifié.

Du fait de la configuration de l'essai, le calibrage n'a pas été réalisable à chaque humidité. Chaque résultat doit être comparé à la valeur de référence à 20°C, 0 % HR.

Les expositions au gaz d'essai de référence ont été de 5 minutes pour chaque palier de température et humidité.

Les résultats des essais sont présentés dans le Tableau 11 :

Conditions d'essai – Gaz d'essai 10 ppm HCl							
Appareils	20°C 0%HR (réf.)	20°C 50%HR	20°C 0%HR (réf.)	35°C 50%HR	20°C 0%HR (réf.)	35°C 67%HR 8,4 ppm**	Observation
D1	6,7 ppm	3,3 ppm	9,0 ppm	2,2 ppm max*	10,3 ppm	0 ppm	Très Forte influence
D2	5,7 ppm	4,1 ppm	6,3 ppm	3,9 ppm max*	7,8 ppm	0 ppm	Influence significative à très forte influence
D3	6,3 ppm	1,5 ppm max*	5,5 ppm	0 ppm	8,8 ppm	0 ppm	Très Forte influence
D4	8 ppm	5 ppm	11 ppm	9 ppm max*	13 ppm	0 ppm	Influence significative à très forte influence
D5	7,1 ppm	6,3 ppm	6,3 ppm	1,2 ppm*	7,9 ppm	1,2 ppm max*	Faible à très forte influence

Tableau 11 : Influence de l'humidité – Réponse des détecteurs

* Réponse fluctuante

** Il n'a pas été possible de générer une concentration supérieure à 8,4 ppm HCl à ce taux d'humidité (67 % HR à 35 °C) à partir de la bouteille de gaz utilisée.

Les détecteurs sont tous influencés par la présence d'humidité. Leur réponse diminue au fur et à mesure que la quantité d'eau augmente : la réponse à 8,4 ppm HCl est inférieure à 1,2 ppm à 35 °C 67 % HR pour tous les appareils.

Il n'existe pas de données constructeur concernant l'influence de l'humidité.

Ces résultats sont à prendre avec précautions car il n'est pas possible de garantir que la coiffe de calibrage utilisée lors des essais n'a pas d'influence sur la désensibilisation du détecteur (phénomènes d'adsorption et de corrosions)

7.6 INFLUENCE DE L'EXPOSITION A D'AUTRES GAZ

Afin d'estimer les gaz interférents des cellules HCl et leur niveau d'interférence, les appareils sont exposés successivement aux gaz suivants :

Fluorure d'hydrogène (HF) :	5 ppm v/v
Hydrogène sulfuré (H ₂ S) :	5 ppm v/v
Hydrogène sulfuré (H ₂ S) :	10 ppm v/v
Hydrogène sulfuré (H ₂ S) :	20 ppm v/v
Chlore (Cl ₂) :	10 ppm v/v
Dioxyde de soufre (SO ₂)	25 ppm v/v
Dioxyde d'azote (NO ₂)	25 ppm v/v
Oxyde d'azote (NO)	25 ppm v/v
Méthylmercaptan (CH ₃ SH)	1 ppm v/v

Chaque gaz est exposé pendant 5 minutes et la mesure est répétée 3 fois.

Entre chaque passage de gaz, le retour à zéro dans l'air est attendu et le temps de récupération est mesuré.

Les valeurs moyennes sont reportées dans le Tableau 12.

Les mesures sont comparées aux données du constructeur lorsqu'elles existent.

Appareils	HF 5 ppm	H ₂ S 5 ppm	H ₂ S 10 ppm	H ₂ S 20 ppm	Cl ₂ 10 ppm	SO ₂ 25 ppm	NO ₂ 25 ppm	NO 25 ppm	CH ₃ SH 1 ppm	Observation
D1	1,1 ppm	18,7 ppm	30 ppm (butée)	30 ppm (butée)	3,1 ppm max*	21,9 ppm max*	23,4 ppm max*	22,9 ppm max*	1,1 ppm max*	Pas de données constructeur
D2	0,1 ppm	6,9 ppm	15,7 ppm	33,5 ppm	0 ppm	14,3 ppm max*	1 ppm max*	6,8 ppm	4,2 ppm max*	Pas de données constructeur
D3	1,2 ppm	26,6 ppm	30 ppm (butée)	30 ppm (butée)	3,5 ppm*	27,9 ppm max*	26 ppm max*	29,6 ppm	3,1 ppm max*	Les résultats ne sont pas en accord avec les données du constructeur.
D3 Données constructeur	-	-	2,8 ppm	-	0 ppm pour 5 ppm Cl ₂	1,9 ppm pour 5 ppm SO ₂	-	2 ppm pour 10 ppm NO	-	
D4	1 ppm	41 ppm	50 ppm (butée)	50 ppm (butée)	1 ppm	39 ppm	18 ppm max*	30 ppm	6 ppm max*	Pas de données constructeur. Ce dernier précise que ces données sont pour des cellules neuves.
D5	1,0 ppm	43,5 ppm**	84 ppm**	100 ppm** (butée)	17,7 ppm*	45,3 ppm**	3,9 ppm max*	55,8 ppm**	4,1 ppm max*	Les résultats ne sont pas en accord avec les données du constructeur. Ce dernier précise que ces données sont pour des cellules neuves.
D5 Données constructeur	-	-	-	< 100 ppm	-6 ppm	Facteur 2,5	-25 ppm pou 50 ppm NO ₂	1 ppm pour 20 ppm NO		

Tableau 12 : Essais d'exposition à d'autres gaz

* Réponse fluctuante, (entre le début et la fin de la mesure ou dispersion sur les 3 mesures)

** L'afficheur indique des concentrations supérieures à la gamme de la cellule (30 ppm).

Les niveaux d'interférence sont variables d'un capteur à l'autre et la dispersion des mesures est élevée. Deux fournisseurs sur cinq indiquent des niveaux d'interférences. Nos résultats ne sont pas en accord avec ces données.

7.7 INFLUENCE D'UNE FAIBLE HYGROMETRIE SUR 15 JOURS

Les détecteurs fonctionnent pendant 15 jours dans de l'air à 20°C et une faible hygrométrie (29%HR).

Une mesure dans le gaz d'essai (10 ppm HCl) est effectuée initialement ainsi qu'au terme des 15 jours d'essai.

Les temps de réponse T_{90} sont mesurés, ainsi que les temps de déclenchement de l'alarme réglée à 5 ppm.

Le Tableau 13 synthétise les résultats.

Appareils	Mesure initiale		Après 15 jours à faible hygrométrie			Observations	
	Réponse	Temps (s)		Réponse	Temps (s)		
		T _{alarme}	T ₉₀		T _{alarme}		T ₉₀
D1	10,3 ppm	27 s	108 s	10,7 ppm	20 s	110 s	Pas d'influence
D2	11,5 ppm	37 s	156 s	11,4 ppm	28 s	122 s	Pas d'influence
D3	10,6 ppm	41 s	187 s	12 ppm	20 s	133 s	Pas d'influence
D4	9 ppm	30 s	107 s	9 ppm	121 s	259 s	Pas d'influence Fort endormissement de la cellule
D5	9,3 ppm	37 s	80 s	9,6 ppm	40 s	127 s	Pas d'influence Endormissement de la cellule

Tableau 13 : Influence d'une faible hygrométrie sur 15 jours

Un fonctionnement pendant 15 jours sous une faible hygrométrie (29%HR à 20°C) n'entraîne pas de modification de la réponse des cinq appareils.

Trois appareils (D1, D2, D3) ne présentent pas d'augmentation de leur temps de déclenchement d'alarme et du temps de réponse.

Un appareil (D4) présente une forte augmentation du temps de déclenchement de l'alarme.

Deux appareils (D4 et D5) ont une très forte augmentation de leur temps de réponse T_{90} .

L'augmentation des temps de réponse des appareils n'est probablement pas spécifiquement due à la présence d'une faible humidité mais à la durée de l'essai (Cf. essai de dérive à long terme § 7.10).

Excepté le constructeur D4, les constructeurs indiquent que leur appareil peut fonctionner à 20°C 30% HR.

7.8 UTILISATION PROLONGEE SOUS GAZ DE REFERENCE

Les détecteurs fonctionnent pendant 3 jours à raison de 8 heures par jour sous gaz d'essai (10 ppm HCl). Les réponses sont suivies en continu.

24 heures après l'essai, des mesures du temps de déclenchement de l'alarme (T_{alarme}) et du temps réponse (T_{90}) sont réalisées.

Les résultats sont reportés dans le Tableau 14 et le Tableau 15.

Appareils	Réponse après 8 heures d'exposition à 10 ppm HCl			Observations
	JOUR 1	JOUR 2	JOUR 3	
D1	11,2 ppm	13,3 ppm	18,0 ppm	Très forte influence (dérive du zéro de l'appareil après chaque jour d'exposition de 8 heures)
D2	12,2 ppm	12,3 ppm	12,3 ppm	Pas d'influence
D3	14,6 ppm	24,2 ppm	30 ppm (butée)	Très forte influence (dérive du zéro de l'appareil après chaque jour d'exposition de 8 heures)
D4	13 ppm	14 ppm	15 ppm	Forte influence (Dérive du zéro après chaque jour d'exposition de 8 heures)
D5	9,7 ppm	9,0 ppm	8,6 ppm	Faible influence

Tableau 14 : Utilisation prolongé sous gaz de référence – Mesures chaque jour après 8 heures d'exposition

Appareils	Mesure initiale			Après essai				Observations
	Réponse	Temps (s)		Zéro (air)	Réponse (10 ppm)	Temps (s)		
		T _{alarme}	T ₉₀			T _{alarme}	T ₉₀	
D1	10,0 ppm	19 s	86 s	15,9 ppm	24,8 ppm (non stable)	Non pertinent		Très forte influence
D2	11,5 ppm	27 s	111 s	0,0 ppm	11,3 ppm	29 s	99 s	Pas d'influence
D3	12,3 ppm	20 s	126 s	7,8 ppm	14,2 ppm (non stable)	Non pertinent		Très forte influence
D4	9 ppm	20 s	110 s	4 ppm	13 ppm	16 s	168 s	Forte influence
D5	9,8 ppm	37 s	115 s	0,0 ppm	8,5 ppm	40 s	100 s	Faible influence Pas d'influence sur le temps de réponse

Tableau 15 : Utilisation prolongée sous gaz de référence – Mesures initiales et après essai

Les résultats de l'essai d'utilisation prolongé (3 x 8h par jour) sous 10 ppm HCl montrent :

- Un appareil (D2) fonctionne parfaitement et un appareil (D5) est faiblement influencé (dérive de la réponse de l'appareil < 15%).
- Un appareil (D4) est fortement influencé : dérive du zéro et de la réponse de l'appareil pendant l'essai et dérive de 4 ppm dans l'air et dans le gaz d'essai 24h après l'essai.
- Deux appareils (D1 et D3) sont très fortement influencés : dérive supérieure à 50% pendant l'essai, et persistant 24h après l'essai.

Les constructeurs ne précisent pas de spécifications en rapport avec cet essai.

7.9 FORTE TENEUR

Les appareils, après avoir été calibrés et sensibilisés si nécessaire, sont soumis :

- A la concentration du gaz d'essai de 10 ppm HCl (vérification initiale).
- A une concentration de 50 ppm HCl pendant 5 minutes, concentration supérieure ou égale à l'étendue de mesure.
- A la concentration du gaz d'essai de 10 ppm HCl (vérification finale),

Les résultats sont reportés dans le Tableau 16 et le Tableau 17 :

Appareils	Réponse à 50 ppm HCl	Temps de déclenchement de l'alarme (réglée à 5 ppm)	Observations
D1	30,0 ppm (butée d'échelle)	10 s	A 50 ppm HCl : -l'indication de dépassement d'échelle est clairement indiquée sur tous les appareils. - Les détecteurs déclenchent leur alarme en 8 à 15 s
D2	---- (butée d'échelle)	10 s	
D3	30,0 ppm (butée d'échelle)	9 s	
D4	50 ppm (butée d'échelle)	8 s	
D5	52,5 ppm* (butée d'échelle)	15 s	

Tableau 16 : Essai forte teneur – Réponse des appareils

* L'appareil indique jusque 100 ppm sur l'afficheur

Appareils	Vérification initiale		Vérification finale		Observations		
	Réponse (10 ppm)	Temps (s)		Réponse (10 ppm)		Temps (s)	
		T _{alarme}	T ₉₀			T _{alarme}	T ₉₀
D1	10,4 ppm	63 s	317 s	11,4 ppm	70 s	311 s	Pas d'influence T₉₀ augmenté d'un facteur 3*
D2	10,3 ppm	37 s	141 s	11,5 ppm	30 s	140 s	Pas d'influence T₉₀ augmenté d'un facteur 1,5*
D3	10,4 ppm (non stable)	Non pertinent		10,8 ppm (non stable)	Non pertinent		Pas de stabilisation du signal de la cellule en 5 min d'exposition. Coiffe fortement corrodée**
D4	10 ppm	35 s	110 s	11 ppm	30 s	113 s	Pas d'influence T₉₀ augmenté d'un facteur 3*
D5	10,1 ppm	38 s	107 s	10,4 ppm	39 s	109 s	Pas d'influence T₉₀ augmenté d'un facteur 3*

Tableau 17 : Essai forte teneur – Vérifications initiale et finale

* Par rapport aux mesures initiales réalisées lors de l'essai temps de réponse (§ 7.1)

** La coiffe de l'appareil (non adaptée à l'utilisation de HCl) a été corrodée au cours des essais (Figure 8).



Figure 8 : Coiffe de l'appareil D3 avant et après les essais (corrosion due au HCl)

Les performances de 4 appareils sur 5 ne sont pas altérées en présence d'une concentration de 50 ppm HCl : les appareils indiquent le dépassement de l'échelle de mesure et leur alarme (réglée à 5 ppm) se déclenche moins de 15 secondes.

Les temps de réponse initiaux sont augmentés d'un facteur 1,5 à 3 par rapport aux mesures initiales réalisées lors de l'essai temps de réponse, probablement du au vieillissement de la cellule.

Après l'essai, au retour dans l'air ambiant, la réponse des appareils et leur temps de réponse ne sont pas modifiés.

7.10 DERIVE A LONG TERME ET ENDORMISSEMENT

Les appareils, après avoir été calibrés et sensibilisés si nécessaire, sont exposés au gaz d'essai de 10 ppm HCl puis sont laissés pendant 2 mois ou 3 à 5 mois dans l'air ambiant.

Cet essai a été réalisé avec un autre détecteur (appareil neuf) que celui des essais métrologiques présentés ci-dessus.

Les résultats sont synthétisés dans le Tableau 18.

Appareils	Vérification initiale (t = 0)			Vérification à t = x mois			Observations
	Réponse (11,8 ppm)	Temps (s)		Réponse (11,1 ppm) après t =	Temps (s)		
		T _{alarme}	T ₉₀		T _{alarme}	T ₉₀	
D1	11,8 ppm	25 s	129 s	<u>3 mois</u> 9,9 ppm	42 s	187 s	Faible influence sur la réponse <i>Pas de données constructeur</i> Forte augmentation des temps de réponse et d'alarme
				<u>5 mois</u> 10,8 ppm	53 s	171 s	
D2	11,4 ppm	27 s	46 s	<u>3 mois</u> 14,7 ppm	20 s	167 s	Influence significative de la réponse <i>Conforme aux données constructeur</i> Forte augmentation du temps de réponse
				<u>5 mois</u> 15,3 ppm	31 s	241 s	
D3	10,3 ppm	51 s	185 s*	<u>2 mois</u> 10,7 ppm	47 s	170 s	Pas d'influence <i>Conforme aux données constructeur</i>
D4	13 ppm	8 s	46 s	<u>3 mois</u> 8 ppm	129 s	249 s	Influence significative sur la réponse <i>Conforme aux données de répétabilité constructeur</i> Très forte augmentation des temps de réponse et d'alarme
				<u>5 mois</u> 9 ppm	116 s	236 s	
D5	11,8 ppm	21 s	58 s	<u>3 mois</u> 10,1 ppm	24 s	111 s	Faible influence sur la réponse <i>Conforme aux données de répétabilité constructeur</i> Forte augmentation des temps de réponse et d'alarme
				<u>5 mois</u> 12,8 ppm	34 s	131 s	

Tableau 18 : Dérive à long terme et endormissement

* Le temps de réponse pour l'appareil D3 est très long et non en accord avec les résultats de l'essai temps de réponse réalisé sur un autre appareil. Cet appareil a présenté un problème de corrosion de la coiffe d'étalonnage au cours des essais. Il est probable que ce résultat soit lié à une coiffe d'étalonnage non adaptée à un gaz corrosif tel que le HCl.

8. SYNTHESE

L'évaluation métrologique de cinq détecteurs de gaz à poste fixe de chlorure d'hydrogène (HCl) à technologie électrochimique, représentatif du marché, a été réalisée en laboratoire, selon un protocole établi par une commission d'utilisateurs et validé par les industriels participant à la campagne d'essai.

Les résultats des essais ont montrés que :

- Tous les appareils nécessitent un calibrage avant leur première utilisation, ainsi qu'une vérification des fonctions de base (seuils d'alarme, temps de réponse approximatif conforme à ce qu'annonce le constructeur)
- Il est important de vérifier que la coiffe de calibrage fournie par le constructeur est adaptée à l'utilisation de gaz toxique corrosif.
- Les temps de réponse initiaux mesurés lors des essais temps de réponse et dérive à long terme, sont :
 - Temps de déclenchement de l'alarme $T_{\text{alarme}} < 30$ s pour une alarme réglée à 5 ppm et un gaz d'essai de 10 ppm HCl.
 - Temps de réponse T_{90} inférieurs à 130 s.

Les temps de réponse T_{50} et T_{90} sont conformes aux spécifications techniques des appareils pour 3 constructeurs sur 5.

- Ces temps peuvent être augmentés d'un facteur 1,5 à 3 lors du vieillissement de la cellule.
- Ils sont respectivement augmentés à 51 s (T_{alarme}) et 185 s (T_{90}) pour l'appareil D3 dont la coiffe d'étalonnage est corrodée.
- Les gaz interférents susceptibles de provoquer des déclenchements intempestifs de l'alarme (réglé à 5 ppm) sont :
 - 5 ppm H_2S , 25 ppm SO_2 et 25 ppm NO pour toutes les cellules.
 - 25 ppm NO_2 , 1ppm méthylmercaptan et 10ppm Cl_2 pour certaines cellules.
- Les appareils s'endorment dès qu'ils ne sont plus soumis régulièrement au HCl (essai sur 3 mois).
- Un détecteur de HCl doit être vérifié très régulièrement (< 3 mois) si l'utilisateur veut maintenir une réponse adaptée en cas de fuite. Malgré ce délai de vérification, le temps de réponse de l'appareil peut être fortement augmenté par rapport à ses spécifications initiales.
- En cas de fuite dont la concentration est supérieure ou égale à la gamme du détecteur, les appareils déclenchent leur alarme rapidement (entre 8 s et 15 s pour déclencher une alarme à 5 ppm en présence de 50ppm HCl).
- Les fabricants préconisent des vérifications/calibrage à des périodicités allant de 1 mois à 6 mois, mais n'alertent pas sur le phénomène d'endormissement des cellules HCl.

- Les notices des constructeurs ne fournissent pas l'ensemble des informations nécessaires à l'utilisation des détecteurs. Notamment elles devraient contenir :
 - Les temps de déclenchement des alarmes,
 - Une information sur l'endormissement des cellules,
 - L'influence du débit de calibrage,
 - L'influence de la température et de l'humidité,
 - La liste des interférents.

Toutes les mesures ont été réalisées en mode dynamique (à l'aide de la coiffe de calibrage), des mesures en mode diffusion pourraient conduire à des résultats plus défavorables. Il serait pertinent de vérifier ce point dans des campagnes d'essais ultérieures.

Les résultats des essais sont synthétisés dans le Tableau 19.

La légende est la suivante :

Résultats des essais	
	Fonctionnement normal, pas d'influence. Ecart de mesure inférieur à 10 %
	Faible influence, écart de mesure inférieur à 15 %
	Influence significative, notable. Ecart de mesure inférieur à 30 %
	Forte influence. Ecart de mesure inférieur à 50 %
	Très forte influence. Ecart de mesure supérieur à 50%
Conformité aux données des constructeurs	
=	Conforme
≠	Non conforme
(?)	Données manquantes

La concentration du gaz d'essai de référence est 10 ppm HCl.

Essai Paramètre mesuré	D1	D2	D3	D4	D5
Préparation du matériel					
Entreposage hors tension			😊 =		
Réponse initiale des appareils	☹	☹	☹	☹	☹
Réponse des appareils après calibrage	😊	😊	😊	😊	😊
Temps de déclenchement d'alarme et temps de réponse					
T_{alarme} (réglée à 5 ppm)	19 s	24 s	17 s	8 s	14 s
	(?)				
Temps de réponse à 90 % : T_{90}	100 s	94 s	95 s	34 s	31 s
	=	=	≠	=	≠(T ₂₀)
Temps de récupération à 10 % : T_{10}	5 s	55 s	21 s	10 s	19 s
	(?)				
Courbe de réponse					
Linéarité	😊	😊	😊	😊	😊
	=	=	=	=	=
Justesse	😊	😊	☹	☹	😊
	≠	≠	(?)	≠	=
Paramètres d'influence					
Influence du débit de calibrage	😊	😊	😊	😊	😊
	(?)				
Influence de la température (5 °C / 35 °C)	😊	☹/☹	😊	😊	😊
	(?)	≠	(?)		
T_{alarme} et T_{90} (5 °C / 35 °C)	😊	- / 😊	☹	☹	☹
Influence de l'humidité 20°C 50 % HR	☹	☹	☹	☹	😊
		☹	☹	☹	☹

Essai Paramètre mesuré	D1	D2	D3	D4	D5
Conformité / constructeur	(?)				
Faible hygrométrie 29% HR à 20°C pendant 15 jours					
	=				
T_{alarme} et T_{90}					
Utilisation prolongée sous gaz de référence					
Forte teneur (50 ppm) <i>* Problème de coiffe ou de cellule sur cet appareil après l'essai</i>			*		
Dérive à long terme (2 ^{ème} appareil) <i>** Essai sur 2 mois</i>			**		
	(?)	=	=	=	=
T_{alarme} et T_{90}			**		
Exposition à d'autres gaz	Cf. Tableau 12				
Déclenchement de l'alarme (5ppm)	5 ppm H ₂ S, 25 ppm SO ₂ , 25 ppm NO				
	25 ppm NO ₂	-	25 ppm NO ₂	25ppm NO ₂ 1ppm CH ₃ SH	10ppm Cl ₂
Conformité / constructeur	(?)	(?)	≠	(?)	≠

Tableau 19 : synthèse des résultats d'essais

9. ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
ANNEXE 1	Protocole d'essai HCl à poste fixe	4 A4
ANNEXE 2	Technologie électrochimique	1 A4

ANNEXE 1 Protocole d'essai HCl à poste fixe

- **CONDITIONS AMBIANTES DU LABORATOIRE**

Les valeurs et les stabilités de la température ambiante, de l'humidité relative et de la pression seront mesurées au cours des essais.

Pendant les essais et sauf spécifications contraires, les conditions suivantes doivent être respectées :

température constante à ± 5 °C dans la plage de 15 à 35 °C,
pression relative constante à ± 10 % dans la plage de 86 à 108 kPa,
humidité relative constante à ± 10 % HR dans la plage de 30 à 70 % HR.

- **GAZ D'ESSAIS**

Le gaz d'essai de référence pour les essais est l'acide chlorhydrique (chlorure d'hydrogène HCl) à la concentration de 10 ppm vol.

Les détecteurs retenus possèdent une étendue de mesure de 0-30 ou 0-50 ppm pour l'HCl.

Les mélanges seront réalisés avec une incertitude maximale sur la concentration volumique de ± 10 % en volume.

Les essais seront effectués à l'aide du masque d'étalonnage fourni par le constructeur. Le débit du gaz d'essai est celui de calibrage préconisé par le constructeur. Par défaut, le débit de calibrage sera de 500 cm³/min.

Les gaz d'essai sont utilisés secs, sauf spécification contraire.

Les essais seront réalisés dans l'ordre présenté ci-après. Avant chaque essai (sauf l'essai "entreposage hors tension"), le détecteur sera testé avec le gaz d'essai de référence.

- **ENTREPOSAGE HORS TENSION**

Toutes les parties de l'appareillage doivent être soumises successivement aux conditions suivantes (dans l'air) :

- une température de (-20 ± 2) °C pendant 24 heures,
- une température de $(+20 \pm 5)$ °C pendant au moins 24 heures,
- une température de $(+40 \pm 2)$ °C pendant 24 heures,
- une température de $(+20 \pm 5)$ °C pendant au moins 24 heures.

- **PREPARATION DU MATERIEL**

Les appareils seront calibrés et les alarmes réglées par le constructeur au seuil de :

- 5 ppm pour le HCl

Les préconisations usuelles de calibrage périodique seront définies par le constructeur.

- **ÉVALUATION DES CARACTERISTIQUES METROLOGIQUES**

Les mesures seront effectuées à partir des informations fournies par le signal de sortie analogique 4 à 20 mA et l'afficheur (si existant).

- Mesure de la durée de déclenchement des alarmes

Pour tous les essais réalisés à partir du masque d'étalonnage, la durée de déclenchement des alarmes est mesurée.

- Temps de réponse

Il est déterminé en atmosphère dynamique. Le gaz d'essai de référence, est injecté à l'aide de la coiffe de calibrage avec le débit mentionné par le constructeur, jusqu'à stabilisation de la mesure (avec un maximum de 5 minutes, cf. 7.10) afin de déterminer :

- le temps mis pour atteindre 50 % de la valeur finale (t_{50}),
- le temps mis pour atteindre 90 % de la valeur finale (t_{90}).

L'appareil est ensuite exposé à l'air ambiant afin de déterminer :

- le temps mis pour décroître de 50 %,
- le temps mis pour décroître de 90 %.

Chaque mesure est effectuée 3 fois.

- Influence du débit

Sur l'appareil est appliqué de façon instantanée (à l'aide du masque d'étalonnage) un débit d'air ou de gaz de référence avec une valeur égale au débit de calibrage mentionné par le constructeur.

Une modification du débit de + 50 % et de - 50 % par rapport au débit de calibrage est effectuée pour l'air et pour le gaz d'essai de référence.

L'essai est reproduit 3 fois pour chaque débit d'air ou de gaz de référence.

- Courbe de réponse à l'HCl

L'appareil est exposé à 4 titres volumiques répartis d'une manière homogène sur l'étendue de la plage de mesure (concentrations croissantes et décroissantes).

Les mesures sont faites successivement avec retour dans l'air ambiant entre chaque teneur de gaz. Les concentrations en gaz sont appliquées durant 3 fois le temps de réponse à 90 % (t_{90}).

Chaque cycle (croissance / décroissance) est effectué 3 fois.

- ÉVALUATION DANS LE DOMAINE D'UTILISATION

- Dérive à long terme et endormissement

Le 2^{ème} appareil fonctionne en continu pendant 3 mois dans l'air en milieu ambiant. Il est exposé au gaz d'essai de référence au terme de 3 mois et le temps de réponse ainsi que le déclenchement de l'alarme sont mesurés.

- Influence de la température

Cet essai est réalisé dans une enceinte climatique. Lorsque l'appareillage est stabilisé à la température prescrite, le capteur est exposé tour à tour à de l'air et au gaz d'essai de référence. Ces gaz sont à la température de l'enceinte climatique.

Les essais sont réalisés à 5, 20 et 35°C. Si les températures minimales et maximales proposées ici sont en dehors des spécifications du constructeur pour certains matériels, alors les nouvelles températures minimales et maximales seront prises égales à celles fournies par les constructeurs.

- Influence de l'humidité

L'appareil est exposé à de l'air ou au gaz de référence à une humidité relative constante. L'essai est réalisé à une humidité relative égale à 50 % HR à 20°C, et 80 % HR à 35°C.

- Réponse à d'autres gaz

L'appareil est soumis successivement par 3 fois aux gaz suivants :

- HF 5 ppm v/v
- H₂S 5 ppm v/v
- H₂S 10 ppm v/v
- H₂S 20 ppm v/v
- Cl₂ 10 ppm v/v
- SO₂ 25 ppm v/v
- NO₂ 25 ppm v/v
- NO 25 ppm v/v
- Méthylmercaptan (CH₃SH) 1 ppm v/v

Durée d'exposition par gaz de 5 min. Avant le passage de chaque gaz, le retour à zéro dans l'air est attendu et le temps de retour sera mesuré.

- Faible hygrométrie

L'appareillage est placé dans une enceinte climatique pendant 15 jours à une hygrométrie de 10 % HR à 20 °C. Au terme de ces 15 jours, le capteur est exposé au gaz d'essai de référence.

- Utilisation prolongée sous gaz de référence

L'appareil fonctionne pendant 3 jours à raison de 8 heures par jour sous gaz d'essai de référence. Le reste de la journée, les appareillages fonctionnent dans l'air ambiant. A la suite de cet essai, une mesure du temps de réponse est effectuée.

- Fortes teneurs

Une concentration de gaz correspondant à 10 fois la VLE soit 50 ppm pour le HCl est injectée sur le capteur pendant 5 minutes. L'appareil est ensuite placé dans l'air et la concentration est relevée en continu pendant une durée d'une heure. Le gaz d'essai de référence est ensuite appliqué à l'appareil. Les temps de réponse $t(50)$ et $t(90)$ et de déclenchement des alarmes sont mesurés.

ANNEXE 2 Technologie électrochimique

La détection électrochimique repose sur le principe de la pile électrochimique : il se produit une réaction d'oxydo-réduction dans une cellule comportant 2 (ou 3 électrode) dans une solution liquide conductrice (électrolyte).

Le schéma de principe (cas d'une cellule à 3 électrodes) est présenté en Figure 9.

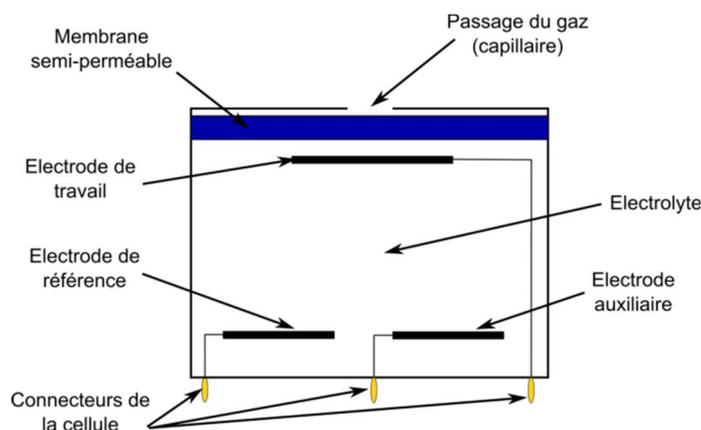


Figure 9 : Schéma de principe de la cellule électrochimique

Les cellules se composent généralement des éléments suivants :

les électrodes : elles sont au nombre de deux ou trois (électrodes auxiliaire, de travail et éventuellement de référence) et sont généralement composées de métaux nobles permettant d'assurer une réaction efficace avec le gaz à détecter.

l'électrolyte : il permet de faciliter la réaction et de transporter la charge ionique entre les électrodes (typiquement une solution acide ou saline).

la membrane : elle permet de couvrir les électrodes et de filtrer l'eau et/ou les particules ainsi que de prévenir des fuites éventuelles de l'électrolyte. De nombreux modèles sont dotés d'un capillaire. La taille du capillaire permet de contrôler la quantité de gaz atteignant les électrodes,

le filtre : son objectif est de filtrer les interférents en absorbant physiquement ou réagissant chimiquement avec certaines molécules de gaz interférentes.

Une réaction d'oxydo-réduction se produit en présence du gaz à détecter, générant un courant électrique, de l'ordre de 0,1 à 1 μA , aux bornes des deux électrodes. Comme la quantité de gaz entrant dans la cellule est limitée par le capillaire, ce courant est proportionnel à la concentration du composé mesuré.

L'électrode de référence permet d'éviter les dérives dans la mesure, dues à la création de barrières de charges d'espace (défaut de mobilité des ions en particulier), Une tension appliquée sur l'électrode de référence, oblige l'électrode de travail à garder un potentiel constant par rapport cette électrode de référence.

La taille, la géométrie, les composants et le dimensionnement des cellules électrochimiques varient en fonction des fabricants et des versions de matériel.



INERIS

*maîtriser le risque |
pour un développement durable*

Institut national de l'environnement industriel et des risques

Parc Technologique Alata
BP 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte

Tél. : +33 (0)3 44 55 66 77 - Fax : +33 (0)3 44 55 66 99

E-mail : ineris@ineris.fr - **Internet** : <http://www.ineris.fr>