



Synthèse des résultats de la campagne d'évaluation des détecteurs de gaz ammoniac

Rapport intermédiaire d'opération

Programme DRA 39 – Evaluation des dispositifs de
prévention et de protection utilisés pour réduire les
risques d'accidents majeurs

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

Andrée WATTIER – Sébastien BOUCHET

Unité Prévention des Risques – Direction des Risques Accidentels

AOUT 2004

Synthèse des résultats de la campagne d'évaluation des détecteurs de gaz ammoniac

Rapport intermédiaire d'opération

Programme DRA 39 – Evaluation des
dispositifs de prévention et de protection utilisés pour
réduire les risques d'accidents majeurs

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

AOUT 2004

PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE

Ce document comporte 31 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction		Vérification	Approbation
NOM	Andrée WATTIER	Sébastien BOUCHET	Claude BONNET	Bruno FAUCHER
Qualité	Technicienne Direction des Risques Accidentels	Ingénieur Direction des Risques Accidentels	Responsable de l'unité Prévention des Risques Direction des Risques Accidentels	Directeur Direction des Risques Accidentels
Visa				

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION	3
2. PRESENTATION DES TECHNOLOGIES TESTÉES	4
2.1 LES GAMMES DE MESURE	4
2.2 LA CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE	4
2.3 LA CELLULE CAPACITIVE A POLYMÈRE.....	5
2.4 EXPLOITATION DU COURANT ISSU DES CELLULES	6
2.5 PRÉSENTATION DES DÉTECTEURS.....	7
3. RÉSULTATS DES ESSAIS	8
3.1 PRÉPARATION DES APPAREILS.....	8
3.2 COURBES DE RÉPONSE	10
3.3 TEMPS DE RÉPONSE DE L'ALARME	11
3.4 TEMPS DE RÉPONSE ET TEMPS DE RÉCUPÉRATION	12
3.5 CONCENTRATION EN GAZ SUPÉRIEURE À LA LIMITE SUPÉRIEURE DE L'ÉTENDUE DE MESURAGE.....	16
3.6 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.....	17
3.7 INFLUENCE DE LA PRESSION.....	18
3.8 INFLUENCE DE L'HUMIDITÉ	19
3.9 ORIENTATION	20
3.10 VARIATION DE LA TENSION D'ALIMENTATION	20
3.11 UTILISATION PROLONGÉE SOUS GAZ D'ESSAI DE RÉFÉRENCE.....	20
3.12 EMPOUSSIÈREMENT.....	21
3.13 GAZ INTERFÉRENTS.....	22
3.14 REMARQUES.....	23
4. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS SUR LES TEMPS DE REPONSE DES ALARMES ET LES GRANDEURS D'INFLUENCE	25
5. CONCLUSION	27
6. GLOSSAIRE	28
7. RÉFÉRENCES.....	30
8. LISTE DES ANNEXES.....	31

1. INTRODUCTION

Un objectif majeur de la Directive SEVESO II est la maîtrise des risques à la source ; pour ce faire, il est de la responsabilité de l'industriel de mettre en place des barrières de sécurité dont le but est d'assurer une prévention des risques efficace au sein du site ainsi que d'en prévenir les effets à l'extérieur. La quantification du risque inhérent à l'exploitation d'une Installation Classée pour la Protection de l'Environnement (ICPE) dépend notamment, en ce qui concerne la prise en compte des barrières techniques de sécurité (B.T.S.) qui l'équipent, de leur efficacité, de leur temps de réponse et de leur niveau de confiance.

Dans la pratique, les risques d'une installation sont représentés par des distances d'effets au sol représentatives de seuils (mortalité, irréversibilité des blessures), qui sont le résultat de modélisations de scénarios associés aux risques considérés. Ces modélisations peuvent ou non tenir compte des B.T.S. mises en place pour limiter les conséquences des scénarios.

Dans la majorité des cas, l'événement redouté est la libération de(s) potentiel(s) de danger(s). Quel que soit l'état physique du produit et sa nature de danger, il faut connaître en premier lieu la quantité de produit libérée dans l'atmosphère. Cette quantité dépend de nombreuses variables, dont pour les liquides et les gaz, le débit et la durée de fuite. Les barrières de protection mises en place peuvent permettre, entre autres, de limiter la durée de fuite et/ou le débit. Tous ces paramètres ont une influence sur les distances d'effets qui sont donc estimées avec une certaine incertitude.

Or, dans le cadre de l'acceptation des risques, les gestionnaires du risque identifient la population susceptible de se trouver inscrite dans les cercles d'effets. Les distances au seuil des effets considérés sont les seules données du couple (distances, population) qui peuvent être discutées au niveau de l'évaluation des risques. Elles dépendent également des B.T.S. qui permettent de diminuer les distances d'effets. Dans une première étape, la connaissance "fiable" de l'efficacité et du temps de réponse est donc indispensable pour retenir ou pas certaines B.T.S. L'efficacité et le temps de réponse servent aussi de données d'entrée pour modéliser les scénarios et obtenir les distances aux seuils des effets létaux et irréversibles.

Le niveau de confiance représente "la confiance que l'on peut avoir" sur le fonctionnement de la (ou des) barrière(s) de sécurité permettant de remplir la fonction de sécurité, soit au moment de leur sollicitation, soit lorsque la (ou les) barrière(s) de sécurité rentre(nt) dans un mode de fonctionnement dégradé : la connaissance du niveau de confiance permet ainsi de retenir ou non la B.T.S. considérée, dans une seconde étape.

Cette étude porte sur la détermination de l'efficacité et du temps de réponse de 11 détecteurs d'ammoniac (représentatifs du marché actuel) dans différents contextes d'utilisation. Ces détecteurs sont utilisés comme premiers maillons de systèmes instrumentés de sécurité, réalisant une fonction de sécurité.

Après la présentation dans le chapitre 2 des différentes technologies testées lors de cette campagne d'évaluation, le chapitre 3 présente les résultats obtenus lors des essais effectués par l'INERIS. Le chapitre 4 est une synthèse des résultats présentés au chapitre 3. Les essais se sont déroulés dans le laboratoire "Capteurs et Equipements de Sécurité" de la Direction des Risques Accidentels.

2. PRESENTATION DES TECHNOLOGIES TESTEES

2.1 LES GAMMES DE MESURE

Les gammes de mesure des appareils testés lors de cette campagne sont :

- 0-100 ppm de NH₃,
- 0-200 ppm de NH₃,
- 0-300 ppm de NH₃,
- 0-1000 ppm de NH₃.

Pour rappel, la valeur limite d'exposition (VLE) et la valeur moyenne d'exposition (VME) de l'ammoniac sont respectivement de 50 et 25 ppm. Quant aux calculs des distances aux effets létaux et irréversibles pour une exposition de 30 minutes lors d'une émission accidentelle d'ammoniac, les concentrations retenues sont respectivement de 6200 et 500 ppm.

Dans l'industrie, les appareils possédant une gamme de mesure 0-100, 0-200 ou 0-300 ppm sont plutôt utilisés pour la surveillance des ambiances de travail, tandis que les appareils avec une gamme de mesure 0-1000 sont utilisés pour la surveillance de locaux abritant des installations de stockage ou de transfert d'ammoniac, sans personnel à l'intérieur.

Aussi, l'INERIS a séparé les détecteurs en 2 catégories, ceux dont la gamme de mesure est inférieure ou égale à 300 ppm de NH₃ et ceux dont la gamme est de 1000 ppm de NH₃.

2.2 LA CELLULE ELECTROCHIMIQUE

La figure suivante présente de façon schématique une cellule électrochimique à 3 électrodes qui équipe les détecteurs électrochimiques testés.

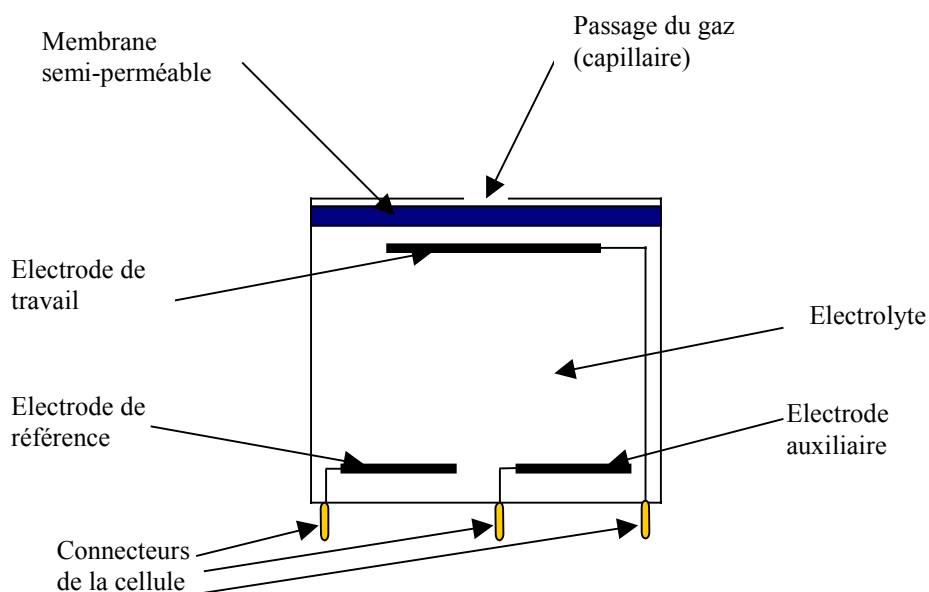
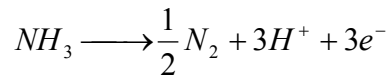


Figure 1 : schéma d'une cellule électrochimique à 3 électrodes

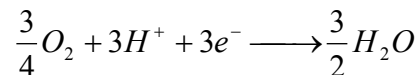
L'électrode de travail est l'anode et l'électrode auxiliaire est la cathode. L'oxydation de l'ammoniac a lieu au niveau de l'électrode de travail tandis que l'oxygène est réduit au niveau de l'électrode auxiliaire.

Les réactions s'écrivent :

- au niveau de l'électrode de travail (oxydation):



- au niveau de l'électrode auxiliaire (réduction):



Un courant est ainsi créé 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 électrode de référence est ajoutée (couple oxydo-réducteur O₂/H₂O). 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 dixièmes de microampères à quelques microampères.

2.3 LA CELLULE CAPACITIVE A POLYMERE

La figure suivante présente de façon schématique une cellule capacitive à polymère qui équipe les détecteurs testés.

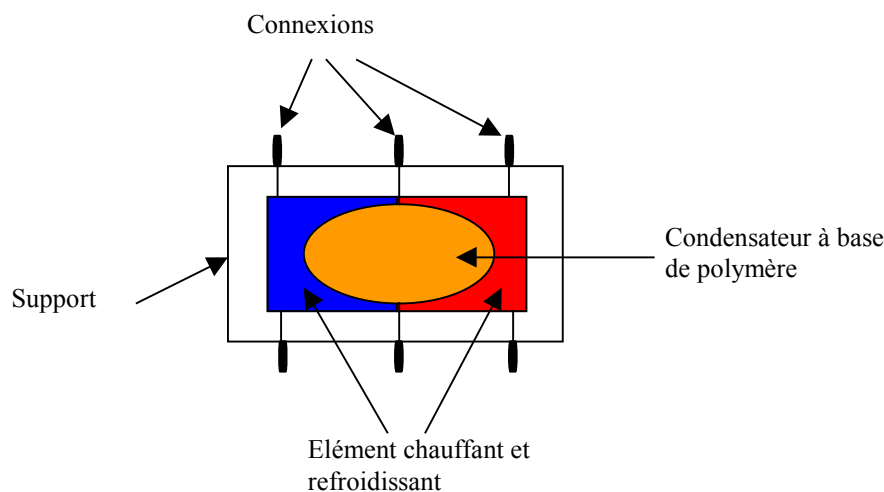


Figure 2 : schéma d'une cellule capacitive à polymère

L'élément sensible, le polymère, est monté sur une platine équipée d'un système de chauffage et de refroidissement. Le polymère est utilisé de telle façon qu'il se comporte comme un condensateur. L'absorption d'ammoniac modifie la capacitance du condensateur. Les molécules d'eau sont également absorbées par la couche polymère. Le polymère est soumis à une alternance rapide de chauffage (désorption de l'eau et de l'ammoniac) et de refroidissement (absorption de l'eau et de l'ammoniac). L'hystérésis qui apparaît entre les courbes de chauffage et de refroidissement est proportionnel à la quantité d'ammoniac présente, l'hystérésis étant provoqué par la faible vitesse de désorption de l'ammoniac (celle de l'eau étant rapide). La figure ci-après illustre le calcul de l'hystérésis pendant un cycle de mesure.

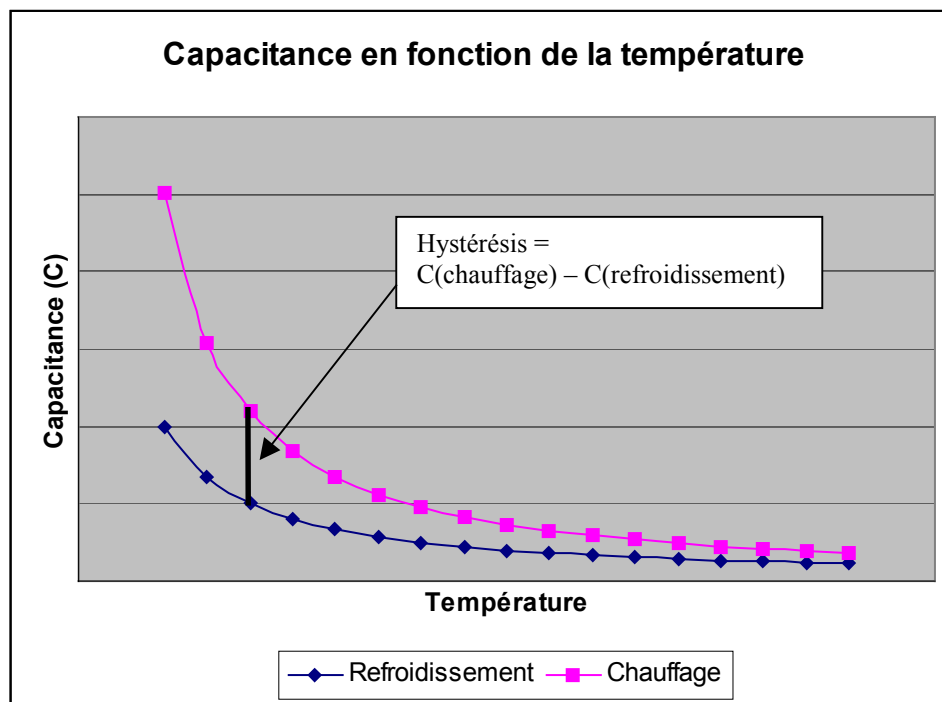


Figure 3 : calcul de l'hystérésis pendant un cycle de mesure

2.4 EXPLOITATION DU COURANT ISSU DES CELLULES

Pour exploiter le courant généré par une cellule, celle-ci est montée sur un transmetteur qui filtre et amplifie le courant pour le rendre exploitable. Conventionnellement, le courant en sortie du transmetteur est du 4-20 mA.

Les transmetteurs peuvent présenter des spécificités différentes, c'est-à-dire :

- affichage ou non de la mesure,
- réglage des alarmes avec relais de déclenchement associés,
- signal de défaut avec relais associé.

Dans les cas où le transmetteur possède une ou plusieurs des caractéristiques citées ci-dessus, il doit être alimenté, en général, avec une tension de 24 VCC.

En revanche, lorsque le transmetteur est simple (uniquement sortie 4-20 mA), le détecteur peut être :

- soit relié à une centrale de mesure qui assure son alimentation et les fonctions d'affichage de la mesure, de réglage et de déclenchement des alarmes, d'affichage du signal de défaut,
- soit à un automate qui exploite la sortie 4-20 mA. Dans ce cas, les seuils d'alarme sont directement réglés sur l'automate.

2.5 PRESENTATION DES DETECTEURS

Lors du lancement de cette campagne d'évaluation, il avait été conclu avec les constructeurs participants qu'ils ne seraient pas explicitement cités. Les détecteurs sont donc ici nommés par une lettre et un chiffre. Le tableau suivant résume la technologie et la gamme de mesure de chaque détecteurs.

Désignation	Technologie		Gamme de mesure		Observations
	Electrochimie	Polymère	0 à 300 ppm	0-1000 ppm	
A1	X		X		Transmetteur
A2	X			X	Transmetteur
B1	X		X		Centrale
B2	X			X	Centrale
C	X		X		Transmetteur
D	X		X		Transmetteur
E1	X		X		Transmetteur
E2	X			X	Transmetteur
F1		X	X		Transmetteur
F2		X		X	Transmetteur

Tableau 1 : présentation des détecteurs évalués

3. RESULTATS DES ESSAIS

Les essais ont été réalisés suivant le protocole modifié, joint en annexe A.

3.1 PREPARATION DES APPAREILS

La calibration des appareils a été effectuée avec comme gaz de référence, de l'ammoniac :

- à 25 ppm dans l'air pour les appareils avec les gammes 0-100, 0-200 ou 0-300 ppm,
- à 500 ppm dans l'air pour les appareils avec la gamme 0-1000.

Les tableaux ci-après présente les points importants relevés lors de la préparation des appareils.

Désignation	Observations
A1	Documentation (en français) livrée avec l'appareil. Affichage par pas de 5 ppm. Les alarmes sont programmables mais n'apparaissent pas sur l'afficheur. Elles sont relayées ou programmables par l'utilisateur sur la sortie 4-20 mA (conversion à effectuer par l'utilisateur des ppm recherchés en mA sur l'échelle 4-20 mA). Le temps de préchauffage est de l'ordre de 1 heure. Un signal de défaut électrique apparaît sur la sortie 4-20 mA lors d'un problème de liaison capteur – transmetteur.
A2	Documentation (en français) livrée avec l'appareil. Les alarmes sont programmables mais n'apparaissent pas sur l'afficheur. Elles sont relayées ou programmables par l'utilisateur sur la sortie 4-20 mA (conversion à effectuer par l'utilisateur des ppm recherchés en mA sur l'échelle 4-20 mA). Pas de stabilisation de la mesure (problème pour le calibrage). Forte dérive en négatif lors du retour sous air (après application du gaz de calibrage ou du gaz d'essai) avec un retour à zéro dans les 50 minutes. Le temps de préchauffage est de l'ordre de 45 minutes. Un signal de défaut électrique apparaît sur la sortie 4-20 mA lors d'un problème de liaison capteur – transmetteur.
B1	Pas de documentation livrée avec les appareils. Les alarmes sont réglées sur la centrale. La stabilisation de la mesure n'intervient qu'après une deuxième injection consécutive (calibrage ou essais).
B2	Le temps de préchauffage est de l'ordre de quelques minutes (< 15 min). Un signal de défaut électrique apparaît sur la sortie 4-20 mA et sur la centrale lors d'un problème de liaison capteur – transmetteur.

Tableau 2 : récapitulatif des points importants relevés lors de la préparation des appareils

Désignation	Observations
C	Documentation (en anglais) livrée avec l'appareil. Le réglage des alarmes n'est pas immédiat. Temps de stabilisation de la mesure important (>10 minutes). Le temps de préchauffage est de l'ordre de quelques heures à quelques jours. Un signal de défaut électrique apparaît sur la sortie 4-20 mA lors d'un problème de liaison capteur – transmetteur. Dérive du zéro importante dans le temps pouvant rendre l'appareil inutilisable.
D	Documentation succincte (en anglais) livrée avec l'appareil. Les alarmes sont réglées sur le transmetteur. Le temps de préchauffage est de l'ordre de 20 minutes. Un signal de défaut électrique apparaît sur la sortie 4-20 mA lors d'un problème de liaison capteur – transmetteur.
E1	Documentation (en français) livrée avec l'appareil. Affichage à partir de 5 ppm en présence de gaz. Les alarmes sont réglées sur le transmetteur. Le temps de préchauffage est de l'ordre de quelques minutes (< 15 min). Un signal de défaut électrique apparaît sur la sortie 4-20 mA lors d'un problème de liaison capteur – transmetteur.
E2	Documentation (en français) livrée avec l'appareil. Les alarmes sont réglées sur le transmetteur. Pas de stabilisation de la mesure (problème pour le calibrage). Le temps de préchauffage est de l'ordre de quelques minutes (< 15 min). Un signal de défaut électrique apparaît sur la sortie 4-20 mA lors d'un problème de liaison capteur – transmetteur.
F1	Documentation peu explicite (en anglais) livrée avec l'appareil. Le réglage des alarmes sur le transmetteur n'a pas pu être effectué, les seuils sont ceux réglés en usine.
F2	Le temps de préchauffage est de l'ordre de quelques minutes (< 5 min). Un signal de défaut électrique apparaît sur la sortie 4-20 mA lors d'un problème de liaison capteur – transmetteur.

Tableau 3 : récapitulatif des points importants relevés lors de la préparation des appareils

3.2 COURBES DE REPONSE

Les courbes de réponse ont été réalisées en dynamique en répartissant 4 ou 5 concentrations sur l'étendue de mesure. Ces courbes sont jointes en annexe B.

Désignation	Gamme (ppm)	Observations
A1	0-300	A 2,5 ppm, pas de réponse. Réponse quasi linéaire entre 12,5 et 300 ppm
A2	0-1000	Entre 200 et 900 ppm, point d'inflexion à 500 ppm avec une légère sous évaluation des concentrations supérieures à 500 ppm
B1	0-100	A 2,5 ppm, pas de réponse. Réponse quasi linéaire entre 12,5 et 100 ppm
B2	0-1000	Entre 200 et 900 ppm, point d'inflexion à 500 ppm avec sous évaluation des concentrations supérieures à 500 ppm
C	0-200	A 2,5 ppm, pas de réponse. Réponse quasi linéaire entre 12,5 et 200 ppm
D	0-100	A 2,5 ppm, pas de réponse. Réponse quasi linéaire entre 12,5 et 100 ppm
E1	0-100	A 2,5 ppm, pas de réponse. Réponse quasi linéaire entre 12,5 et 100 ppm
E2	0-1000	Réponse quasi linéaire entre 200 et 900 ppm
F1	0-100	Pas de réponse à 12,5 ppm. Réponse non linéaire entre 25 et 100 ppm, avec forte surévaluation de la mesure
F2	0-1000	Réponse quasi linéaire entre 200 et 900 ppm

Tableau 4 : courbes de réponse

Pour les appareils 0-100 ppm, la première concentration injectée est de 2,5 ppm d'ammoniac dans l'air. Aucun appareil n'a donné de réponse pour cette teneur en gaz.

Pour les appareils de la gamme 0-1000 ppm, la méthode de réalisation des courbes de réponses, issues de la norme NF EN 45544 (cf. protocole), engendre un décalage du zéro du fait du manque de temps de récupération des capteurs sous air entre 2 passages de gaz. Ce décalage explique le non linéarité des ces appareils entre 0 et 200 ppm. De plus, la première concentration injectée est de 200 ppm d'ammoniac dans l'air.

La plupart des appareils sont quasi linéaires sur leur gamme de mesure (7 appareils sur 10), en excluant les intervalles 0-12,5 et 0-200, respectivement pour les gammes 0-100 et 0-1000.

3.3 TEMPS DE REPONSE DE L'ALARME

Les temps de réponse des alarmes fournis dans le tableau ci-après sont la moyenne de 3 mesures. Ces temps de réponse ont été mesurés en dynamique alors que les détecteurs étaient dans des conditions ambiantes de laboratoire (20 °C, 50 % HR), avec du gaz ammoniac sec et un débit de gaz de 1 l/min.

Désignation	Gamme (ppm)	Seuils d'alarme	Gaz d'essais (ppm de NH ₃)	Temps (s)
A1	0-300	20	25	30
			125	10
A2	0-1000	400	500	11
			2500	5
B1	0-100	20	25	117
			125	13
B2	0-1000	400	500	19
			2500	7
C	0-200	20	25	142
			125	14
D	0-100	20	25	16
			125	9
E1	0-100	20	25	146
			125	34
E2	0-1000	400	500	17
			2500	2
F1	0-100	15	25	147
			125	98
F2	0-1000	350	500	103
			2500	49

Tableau 5 : temps de réponse des alarmes

Le temps de réponse des alarmes varient en fonction de la gamme, du seuil d'alarme et de la concentration de gaz ammoniac appliquée au détecteur.

La performance exigée par la norme NF EN 45544 est un temps de réponse de l'alarme inférieur à 20 secondes. Cette performance est exigée pour des concentrations égales à 5 fois la concentration du gaz d'essai (soit 125 ppm pour les gammes 0-100, 0-200 ou 0-300 ppm et 2500 ppm pour les gammes 0-1000 ppm), et pour les seuils d'alarme réglés à 20 ppm et 400 ppm.

Ces temps de réponse sont valables dans le contexte d'expérimentation des détecteurs (conditions ambiantes du laboratoire). Ils peuvent varier de façon non négligeable lorsque les conditions de température sont différentes.

Il faut aussi mentionner que les essais sont réalisés en dynamique (débit d'injection du gaz ammoniac de 1 l/min) ce qui semble "avantageux" par rapport à un essai réalisé en statique (sans débit, uniquement par diffusion). En utilisation, ces détecteurs rencontreront dans la plupart des cas des nuages de gaz diffusant naturellement.

3.4 TEMPS DE REPONSE ET TEMPS DE RECUPERATION

Les temps de réponse t_{90} , t_{50} , lors de l'injection de même que les t_{50} et t_{10} lors du retour sous air ont été déterminés. La figure suivante présente la correspondance entre les t_{xx} et la concentration lue.

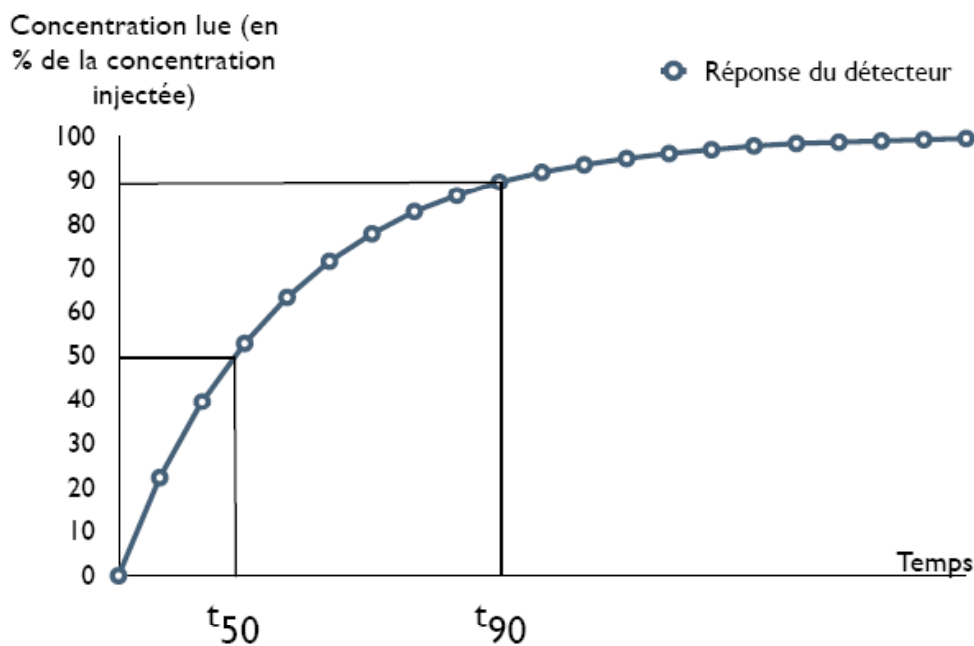


Figure 4 : évolution de la réponse du détecteur lors de l'injection de gaz

Sur la figure ci-dessus, lors d'une injection de gaz, la concentration injectée est par exemple 100 ppm, donc 90 % de la concentration correspond à 90 ppm. Le temps mis pour atteindre cette valeur (90 ppm) depuis le début de l'injection est appelée t_{90} . Le t_{50} est le temps mis depuis l'injection pour atteindre 50 % de la concentration injectée, soit 50 ppm dans cet exemple.

Le raisonnement est identique lors du retour sous air (cf. figure suivante).

Le tableau suivant présente les temps de réponse mesurés. Les résultats sont la moyenne de 3 mesures. Les essais ont été réalisés avec les gaz de référence (25 ou 500 ppm suivant la gamme de mesure).

A titre de comparaison, les temps de réponse donnés par les constructeurs sont fournis dans le tableau, lorsque ceux ci étaient présent dans la documentation livrée avec les appareils.

Désignation	Gamme (ppm)	Temps de réponse		Données constructeur
		t ₅₀ (s)	t ₉₀ (s)	t ₅₀ (s)
A1	0-300	23	29,6	< 30
A2	0-1000	4	6	< 30
B1	0-100	41	142	Non fourni
B2	0-1000	16,5	39,5	Non fourni
C	0-200	40	191	Non fourni
D	0-100	8,7	23,7	Non fourni
E1	0-100	99	167	Non fourni
E2	0-1000	4,3	24,3	Non fourni
F1	0-100	171	345	Non fourni
F2	0-1000	114	125	< 90

Tableau 6 : temps de réponse lors de l'injection de gaz

Désignation	Gamme (ppm)	Temps de récupération	
		t ₅₀ (s)	t ₁₀ (s)
A1	0-300	38	62
A2	0-1000	5	15
B1	0-100	90	297
B2	0-1000	23,1	67,9
C	0-200	49	416
D	0-100	6,9	8,1
E1	0-100	95	180
E2	0-1000	7,5	65
F1	0-100	156	547
F2	0-1000	121	122

Tableau 7 : temps de récupération

La norme NF EN 45544 spécifie comme exigences :

- $t_{50} < 60$ s lors de l'injection,
- $t_{90} < 150$ s lors de l'injection,
- $t_{50} < 60$ s lors du retour sous air,
- $t_{10} < 300$ s lors du retour sous air.

Lorsqu'ils sont fournis, les temps de réponse annoncés par les constructeurs ne sont pas forcément vérifiés par les essais. D'autre part, certains appareils en vente ne satisfont pas aux exigences de la norme NF EN 45544.

Ces temps de réponse peuvent varier (augmentation) dans des contextes d'utilisation différents.

3.5 CONCENTRATION EN GAZ SUPERIEURE A LA LIMITE SUPERIEURE DE L'ETENDUE DE MESURAGE

Dans la gamme 0 à 100 ppm, la teneur en gaz ammoniac injectée en dynamique est de 500 ppm et dans la gamme 0-1000 ppm, elle est de 2500 ppm. Le gaz est injecté pendant 30 minutes puis l'appareil est exposé à de l'air durant 60 minutes. Au bout des 60 minutes, il est vérifié que l'indication fournie par les appareils est inférieure à la valeur du seuil d'alarme.

Désignation	Gamme (ppm)	Seuils d'alarme	Observations
A1	0-300	20	indication inférieure au seuil d'alarme
A2	0-1000	400	indication inférieure au seuil d'alarme
B1	0-100	20	indication inférieure au seuil d'alarme
B2	0-1000	400	indication inférieure au seuil d'alarme
C	0-200	20	alarme déclenchée
D	0-100	20	indication inférieure au seuil d'alarme
E1	0-100	20	alarme déclenchée
E2	0-1000	400	indication inférieure au seuil d'alarme
F1	0-100	15	indication inférieure au seuil d'alarme
F2	0-1000	350	indication inférieure au seuil d'alarme

Tableau 8 : état des alarmes après une exposition des appareils à une forte concentration

Cet essai permet de déterminer l'effet mémoire des appareils.

3.6 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Les appareils ont été soumis aux températures de 20, -20, -10, 5 et 40 °C. Ils ont été exposés à l'air et au gaz de référence en statique à ces différentes températures. Les résultats sont synthétisés dans le tableau suivant.

Désignation	Gamme (ppm)	Observations
A1	0-300	Influence de la température à 40 °C. Pas d'influence pour les autres températures
A2	0-1000	Influence de la température à -20 et -10 °C. Pas d'influence pour les autres températures
B1	0-100	Pas d'influence de la température
B2	0-1000	Légère influence de la température à 40 °C et à -20 °C. Pas d'influence pour les autres températures
C	0-200	Forte influence de la température à 40 °C. Influence de la température à -20 °C. Pas d'influence pour les autres températures
D	0-100	Pas d'influence de la température
E1	0-100	Forte influence de la température à -20 et -10 °C. Influence de la température à 5 et 40 °C
E2	0-1000	Forte influence de la température à 40 °C et à -20 °C. Pas d'influence pour les autres températures
F1	0-100	Pas d'influence de la température
F2	0-1000	Pas d'influence de la température

Tableau 9 : influence de la température

La moitié des appareils sont influencés par les températures de -20 °C et / ou de + 40 °C.

3.7 INFLUENCE DE LA PRESSION

Les appareils sont exposés à des pressions de 90, 100 et 110 kPa. Ils ont été exposés à l'air et au gaz de référence à ces différentes pressions. Les résultats sont synthétisés dans le tableau suivant.

Désignation	Gamme (ppm)	Observations
A1	0-300	Pas d'influence de la pression
A2	0-1000	Pas d'influence de la pression
B1	0-100	Pas d'influence de la pression
B2	0-1000	Pas d'influence de la pression
C	0-200	Pas d'influence de la pression
D	0-100	Pas d'influence de la pression
E1	0-100	Pas d'influence de la pression
E2	0-1000	Influence de la pression
F1	0-100	Pas d'influence de la pression
F2	0-1000	Pas d'influence de la pression

Tableau 10 : influence de la pression

Hormis un appareil, les capteurs ne sont pas influencés par la pression.

3.8 INFLUENCE DE L'HUMIDITE

Les appareils sont placés dans une enceinte climatique à 50 % HR à 20 °C. Le gaz d'essai injecté en dynamique est de l'ammoniac à 25 ppm; 50 % HR à 20 °C. Les résultats sont synthétisés dans le tableau suivant.

Désignation	Gamme (ppm)	Observations
A1	0-300	Pas d'influence de l'humidité
A2	0-1000	Pas d'influence de l'humidité
B1	0-100	Pas d'influence de l'humidité
B2	0-1000	Pas d'influence de l'humidité
C	0-200	Pas d'influence de l'humidité
D	0-100	Pas d'influence de l'humidité
E1	0-100	Pas d'influence de l'humidité
E2	0-1000	Influence de l'humidité
F1	0-100	Pas d'influence de l'humidité
F2	0-1000	Pas d'influence de l'humidité

Tableau 11 : influence de l'humidité

Hormis un appareil, les capteurs ne sont pas influencés par l'humidité.

3.9 ORIENTATION

Tous les appareils testés ne sont pas sensibles à la position d'installation retenue par l'utilisateur. Il reste néanmoins préférable de positionner les détecteurs suivant les préconisations des constructeurs.

3.10 VARIATION DE LA TENSION D'ALIMENTATION

Tous les appareils testés ne sont pas sensibles à la variation de la tension d'alimentation dans la plage 90 –110 % de la tension nominale fournie par le constructeur.

3.11 UTILISATION PROLONGEE SOUS GAZ D'ESSAI DE REFERENCE

Les appareils sont exposés au gaz de référence durant 3 jours, 8 heures par jour et sous air le reste du temps. Les essais sont réalisés en statique. Les résultats sont synthétisés dans le tableau suivant.

Désignation	Gamme (ppm)	Gaz	Jour 1	Jour 2	Jour 3
A1	0-300	Air	0	0	0
		25 ppm	20	20	15
A2	0-1000	Air	-5	0	10
		500 ppm	160	130	135
B1	0-100	Air	0	2	2
		25 ppm	22	20	18
B2	0-1000	Air	0	-1	-1
		500 ppm	397	353	308
C	0-200	Air	0	4	7
		25 ppm	35	33	32
D	0-100	Air	0	0	0
		25 ppm	18	17	16
E1	0-100	Air	0	0	0
		25 ppm	22	9	0
E2	0-1000	Air	0	0	0
		500 ppm	579	449	339
F1	0-100	Air	0	0	0
		25 ppm	18	22	23
F2	0-1000	Air	0	0	0
		500 ppm	376	349	343

Figure 6 : utilisation prolongée sous gaz d'essai de référence

Ces essais ont montré que les détecteurs exposés au gaz ammoniac sur de longue durée peuvent se désensibiliser.

3.12 EMPOUSSIEREMENT

La surface d'entrée du capteur a été obstruée de 50 %. L'indication dans le gaz d'essai de référence a été mesurée, ainsi que les déclenchements d'alarme. Les essais ont été réalisés en dynamique. Les résultats sont synthétisés dans le tableau ci-dessous.

Désignation	Gamme (ppm)	Seuils d'alarme	Indication (ppm)		Temps de déclenchement des alarmes (s)	
			Non empoussiéré	Empoussiéré	Non empoussiéré	Empoussiéré
A1	0-300	20	25	25	34	59
A2	0-1000	400	420	405	12	18
B1	0-100	20	25	13	120	Pas de déclenchement
B2	0-1000	400	563	437	19	56
C	0-200	20	36	28	54	159
D	0-100	20	25	15	49	Pas de déclenchement
E1	0-100	20	26	15	154	Pas de déclenchement
E2	0-1000	400	511	489	17	30
F1	0-100	15	21	18	146	177
F2	0-1000	350	430	430	141	166

Tableau 12 : influence de l'empoussièrement

D'une façon générale, tous les temps de déclenchement des alarmes sont largement influencés par un empoussièrement de 50 % de la surface d'entrée du capteur. La pose d'une protection anti-intempérie, par exemple, pourrait avoir un effet similaire sur les appareils.

3.13 GAZ INTERFERENTS

Les appareils sont soumis :

- à des concentrations de 25 ppm de NO/NO_x, 25 ppm de SO₂ et 25 ppm de H₂S pour les appareils de gamme 0-100, 0-200 et 0-300 ppm de NH₃,
- à des concentrations de 50 ppm de NO/NO_x, 50 ppm de SO₂ et 50 ppm de H₂S pour les appareils de gamme 0-1000 ppm de NH₃.

La réponse des appareils lors d'une exposition de 5 minutes à ces gaz en dynamique a été relevée. Les résultats sont synthétisés dans le tableau suivant.

Désignation	Gamme (ppm)	Indication (ppm)			
		25 ppm ou 500 ppm de NH ₃	25 ou 50 ppm de NO/NO _x	25 ou 50 ppm de SO ₂	25 ou 50 ppm de H ₂ S
A1	0-300	25	10	-15	105
A2	0-1000	440	35	-45	360
B1	0-100	24	-2	13	60
B2	0-1000	550	-15	-28	96
C	0-200	28	32	68	189
D	0-100	23	0	0	57
E1	0-100	26	0	0	0
E2	0-1000	502	0	0	190
F1	0-100	19	0	0	11
F2	0-1000	400	0	0	7

Tableau 13 : influence des gaz interférents

Hormis 2 appareils, les capteurs sont influencés par la présence de gaz interférents, et notamment par la présence d'H₂S.

Il faut noter que la réponse négative des appareils à un gaz interférent provoquerait, si de l'ammoniac était présent, une sous évaluation de la concentration présente en ammoniac.

3.14 REMARQUES

Cette campagne d'essais a permis d'identifier, en plus des essais programmés, les points suivants.

- 1) Les détecteurs peuvent être reliés à une centrale de mesure ou à un automate (cf. paragraphe 2.4). Il est possible, dans ce cas, de programmer une temporisation entre le moment où le seuil d'alarme est atteint et le moment où les actions sont déclenchées. Dans ce rapport, les temps de réponse donnés ne prennent pas en compte une éventuelle temporisation.
- 2) La durée de vie constatée pour toutes les cellules testées est de l'ordre de 2 ans.
- 3) Les essais ont montré que le temps de déclenchement des alarmes, pour un seuil donné, varie en fonction de la concentration en gaz présente au niveau du détecteur. D'une façon générale, plus la concentration augmente, plus le temps de déclenchement diminue. Ceci étant, cette diminution dépend des appareils et il n'existe pas, au vu des essais réalisés, de règle générale pour la quantifier.
- 4) Les détecteurs sont calibrés en dynamique. Aussi, lors d'essais réalisés en statique, certains appareils ont montré une réponse inférieure à celle obtenue lors du calibrage. Ce point montre l'importance de la calibration en fonction de l'utilisation.
- 5) Il est apparu pour tous les appareils qu'ils rentrent dans "une période d'endormissement" s'ils ne sont pas mis en présence de gaz ammoniac au minimum une fois par mois. Cet endormissement 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.

4. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS SUR LES TEMPS DE RÉPONSE DES ALARMES ET LES GRANDEURS D'INFLUENCE

Le tableau ci-après résume les principaux résultats présentés dans les paragraphes précédents. Il faut entendre par influence une modification de l'efficacité du détecteur par rapport aux conditions normales (20 °C, 50 % HR, 100 kPa).

Pour mémoire, les alarmes sont réglées à :

- 20 ppm (sauf F1 réglé en usine à 15 ppm) pour les appareils possédant la gamme 0-100, 0-200 et 0-300 ppm, avec des gaz d'essais à 25 ppm et 125 de NH₃,
- 400 ppm (sauf F2 réglé en usine à 350 ppm) pour les appareils possédant la gamme 0-1000 ppm, avec des gaz d'essai à 500 et 2500 ppm.

Désign.	Gamme (ppm)	Temps de réponse des alarmes	Température	Humidité	Pression	Interférents (NO/NOx, SO ₂ , H ₂ S)	Empoussièremet
A1	0-300	30 s pour 25 ppm 10 s pour 125 ppm	Influence de la température à +40°C	Pas d'influence	Pas d'influence	NO/NOx, SO ₂ , H ₂ S	Influence le temps de déclenchement des alarmes
A2	0-1000	11 s pour 500 ppm 5 s pour 2500 ppm	Influence de la température à –10 et –20 °C	Pas d'influence	Pas d'influence	NO/NOx, SO ₂ , H ₂ S	Influence le temps de déclenchement des alarmes
B1	0-100	117 s pour 25 ppm 13 s pour 125 ppm	Pas d'influence	Pas d'influence	Pas d'influence	SO ₂ , H ₂ S	Influence le temps de déclenchement des alarmes + indication
B2	0-1000	19 s pour 500 ppm 7 s pour 2500 ppm	Légère influence de la température à +40 et –20 °C	Pas d'influence	Pas d'influence	NO/NOx, SO ₂ , H ₂ S	Influence le temps de déclenchement des alarmes + indication
C	0-200	142 s pour 25 ppm 14 s pour 125 ppm	Forte influence de la température à +40 °C. Influence de la température à –0 °C	Pas d'influence	Pas d'influence	NO/NOx, SO ₂ , H ₂ S	Influence le temps de déclenchement des alarmes + indication
D	0-100	16 s pour 25 ppm 9 s pour 125 ppm	Pas d'influence	Pas d'influence	Pas d'influence	H ₂ S	Influence le temps de déclenchement des alarmes + indication
E1	0-100	146 s pour 25 ppm 34 s pour 125 ppm	Forte influence de la température à –20 et –10 °C. Influence de la température à +5 et +40 °C	Pas d'influence	Pas d'influence	Aucun (sur les 3 interférents testés)	Influence le temps de déclenchement des alarmes + indication
E2	0-1000	17 s pour 500 ppm 2 s pour 2500 ppm	Forte influence de la température à +40 et –20 °C	Influence	Influence à 90 et 110 kPa	H ₂ S	Influence le temps de déclenchement des alarmes
F1	0-100	147 s pour 25 ppm 98 s pour 125 ppm	Pas d'influence	Pas d'influence	Pas d'influence	H ₂ S	Influence le temps de déclenchement des alarmes + indication
F2	0-1000	103 s pour 500 ppm 49 s pour 2500 ppm	Pas d'influence	Pas d'influence	Pas d'influence	Aucun (sur les 3 interférents testés)	Influence le temps de déclenchement des alarmes

Tableau 14 : synthèse sur les temps de réponse des alarmes et les grandeurs d'influence

5. CONCLUSION

Cette campagne d'essais a permis de tester de façon représentative les différents détecteurs de gaz ammoniac présent sur le marché.

Les résultats montrent que pour une même technologie de détection, les résultats sont disparates. Les performances d'un détecteur dépendent de la qualité du capteur mais également de l'électronique qui permet le conditionnement du signal issu du capteur.

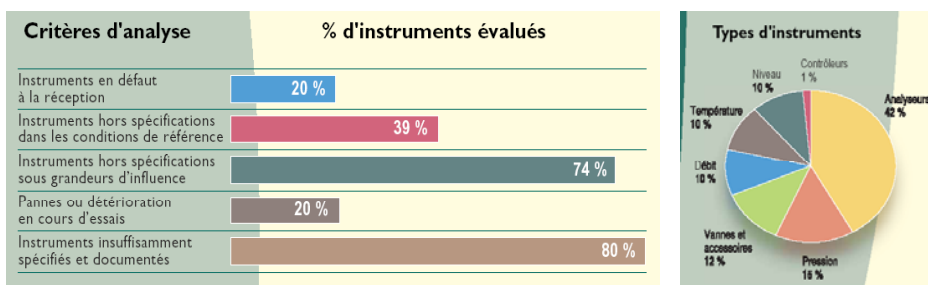
Les essais ont permis d'identifier les différences de comportement des appareils entre eux et en fonction des contextes d'utilisation (température, pression, humidité, empoussièremment, présence d'autres gaz interférents...). Aucun des appareils testés n'est la solution idéale, mais ils peuvent convenir, en terme d'efficacité et de temps de réponse, dans un contexte bien défini et compatible avec leurs faiblesses identifiées entre autres, dans ce rapport.

Aussi, pour choisir, l'utilisateur doit pouvoir s'appuyer sur une documentation présentant les spécifications d'utilisation du produit complémentaire à celle livrée par le constructeur. Cette documentation deviendra indispensable lors de l'utilisation de matériels participant à des enjeux majeurs.

Hormis un solide retour d'expérience, les essais restent la seule solution pour déterminer de façon fiable l'efficacité et le temps de réponse d'un détecteur de gaz, voire même tout équipement utilisé dans le cadre de la sécurité.

Des statistiques récentes (2004) de l'EXERA¹ montrent l'importance de réaliser des essais pour juger des performances d'un équipement de sécurité dans son contexte d'utilisation. D'après les essais qu'elle a menés sur 107 matériels en 5 ans, seulement un sur deux répondait globalement à l'ensemble des spécifications annoncées.

¹ Association des Exploitants d'Equipements de Mesure, de Régulation et d'Automatisme



6. GLOSSAIRE

Barrière de sécurité : terme regroupant à la fois les barrières techniques de sécurité et les barrières organisationnelles de sécurité.

Une barrière de sécurité de prévention permet de prévenir ou de limiter l'occurrence de l'événement redouté.

Une barrière de sécurité de protection permet de diminuer les conséquences de l'événement redouté.

Capteur : élément sensible responsable de la transformation d'une information physique (concentration en gaz) en grandeur électrique.

Calibrage : opération de réglage du zéro et de la sensibilité des détecteurs.

Efficacité : c'est l'aptitude d'une barrière technique de sécurité à remplir la fonction de sécurité pour laquelle elle a été choisie, **dans un contexte d'utilisation** et pendant une durée donnée. Cette aptitude s'exprime en pourcentage d'accomplissement de la fonction définie, en considérant un fonctionnement normal (non dégradé). Ce pourcentage peut varier pendant la durée de sollicitation de la barrière technique de sécurité.

EXERA : Association des Exploitants d'Equipements de Mesure, de Régulation et d'Automatisme

Fonction de sécurité : rôle à remplir par une barrière de sécurité, prévue pour limiter l'occurrence ou les conséquences d'un accident identifié dans l'analyse de risques. Une fonction de sécurité peut se décomposer en sous-fonctions de sécurité liées.

Niveau de confiance : c'est une adaptation par l'INERIS des exigences des normes NF-EN 61508 et CEI 61511, notamment quant aux architectures des systèmes pour tous les équipements de sécurité, quelle que soit la technologie. La méthodologie développée par l'INERIS s'applique aux vannes, soupapes, ..., et pas seulement aux systèmes électriques / électroniques / électroniques programmables relatifs à la sécurité (cf. document de référence [3]).

Partie par million (ppm) : un taux de 1 ppm de gaz signifie qu'un cm³ de gaz (ou de vapeur) est présent dans 1 million de cm³ de mélange de gaz. La relation entre pourcentage et ppm est la suivante : 1 % = 10000 ppm. Le ppm est utilisé pour caractériser des taux volumiques faibles.

Taux volumique (v/v) : rapport du volume d'un composant par le volume de mélange de gaz dans des conditions de température et de pression spécifiées.

Temps de préchauffage : c'est l'intervalle de temps entre le moment où l'appareil est mis sous tension et le moment où l'indication de l'appareil soumis au gaz d'essai se stabilise entre ses limites de tolérance.

Temps de réponse : c'est l'intervalle de temps entre le moment où une barrière de sécurité, **dans son contexte d'utilisation**, est sollicitée et le moment où la fonction de sécurité assurée par cette barrière de sécurité est réalisée dans son intégralité (qui correspond à l'efficacité de la barrière technique de sécurité). Il s'exprime en secondes.

Transmetteur : élément assurant le conditionnement du signal émis par le capteur pour l'interface utilisateur.

VLE : la valeur limite d'exposition est la concentration maximale dans l'air (ppm ou mg/m^3) que peut respirer une personne pendant un temps déterminé sans risque d'altération de sa santé (valeurs mesurées sur des durées n'excédant pas 15 minutes).

VME : la valeur moyenne d'exposition est la concentration maximale (ppm ou mg/m^3) à ne pas dépasser obtenue pendant 8 heures par jour et ceci 5 jours par semaine.

Système Instrumenté de Sécurité (S.I.S.) : combinaison de capteurs, d'unité de traitement et d'éléments terminaux ayant pour objectif de remplir une fonction de sécurité. Un S.I.S. nécessite une source d'énergie extérieure pour initier ses composants et mener à bien sa fonction.

7. REFERENCES

- [1] Antoinette ACCORSI
Explosimètres, détecteurs de gaz, Techniques de l'Ingénieur, R 2380
Didier JAMOIS
Caractérisation des dysfonctionnements des détecteurs de gaz provoqués par la présence de polluants spécifiques dans l'atmosphère, Rapport Ministère de l'Environnement et de l'Aménagement du Territoire, 1997
- [2] Performance des EIPS : quelles exigences ?
Face au risque n°404 – S. BOUCHET et C. BONNET- Juin / Juillet 2004
- [3]

8. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation précise	Nb/N°pages
A	Protocole d'essais	4
B	Courbes de réponse	2