

RAPPORT D'ÉTUDE  
N°DRA-13-133829-10928-B

22/12/2014

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

**INERIS**

maîtriser le risque |  
pour un développement durable |



# Synthèse des résultats de la campagne d'évaluation des détecteurs de gaz fixes de fluorure d'hydrogène (HF)

Verneuil en Halatte (60)

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

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

## PRÉAMBULE

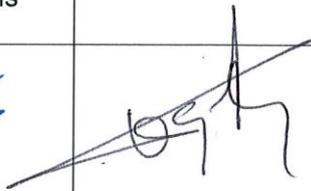
Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

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 équivalents 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.

	<b>Rédacteur</b>	<b>Relecteur</b>	<b>Vérificateur</b>	<b>Approbateur</b>
<b>NOM</b>	Véronique DEBUY	Ahmed ADJADJ	Guillaume CHANTELAUVE	Bernard PIQUETTE
<b>Titre</b>	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
<b>Visa</b>				

## TABLE DES MATIÈRES

<b>1. SYNTHÈSE</b> .....	<b>7</b>
<b>2. AVIS D'EXPERT</b> .....	<b>13</b>
<b>3. CONTEXTE DE LA CAMPAGNE D'ESSAIS</b> .....	<b>15</b>
<b>4. OBJECTIFS DE LA CAMPAGNE D'ESSAIS</b> .....	<b>17</b>
<b>5. UTILISATION ET PROPRIÉTÉS DU FLUORURE D'HYDROGÈNE</b> .....	<b>19</b>
<b>6. PRÉSENTATION DES DÉTECTEURS SOUMIS AUX ESSAIS</b> .....	<b>21</b>
6.1 Caractéristiques générales.....	21
6.2 Coiffe de calibrage .....	23
<b>7. BANC D'ESSAIS POUR L'ÉVALUATION DES PERFORMANCES DES     DÉTECTEURS EN LABORATOIRE</b> .....	<b>24</b>
7.1 Description du banc d'essais.....	24
7.2 Conditions d'essais .....	25
7.3 Préparation du matériel .....	25
<b>8. RESULTATS DES ESSAIS</b> .....	<b>27</b>
8.1 Temps de réponse .....	27
8.2 Temps de déclenchement des alarmes.....	29
8.3 Temps de récupération .....	31
8.4 Influence du débit.....	33
8.5 Courbe de réponse.....	34
8.6 Influence de la température.....	35
8.7 Influence de l'humidité.....	36
8.8 Vérification des détecteurs suite à l'essai humidité .....	38
8.9 Influence de l'exposition à d'autres gaz.....	38
8.10 Influence d'une faible hygrométrie sur 15 jours .....	41
8.11 Utilisation prolongée sous gaz de référence .....	42
8.12 Dérive à long terme et endormissement.....	42
8.13 Forte teneur.....	44
8.14 Temps de réponse en diffusion (sans coiffe de calibrage) .....	45
8.15 Impact du calibrage avec du chlorure d'hydrogène (HCl).....	49
<b>9. CONCLUSIONS</b> .....	<b>51</b>
<b>10. GLOSSAIRE</b> .....	<b>53</b>
<b>11. ANNEXES</b> .....	<b>54</b>

## TABLE DES ILLUSTRATIONS

<i>Figure 1 : Schéma de principe de la coiffe de calibrage</i> .....	23
<i>Figure 2 : Schéma de principe du banc de génération du HF - Essais réalisés en gaz sec -</i> .....	24
<i>Figure 3: Synoptique du cycle de préparation des détecteurs lors des essais</i> .....	26
<i>Figure 4 : Synthèse - Essais de temps de réponse avec la coiffe de calibrage</i> .....	27
<i>Figure 5 : Durée de déclenchement des alarmes avec la coiffe de calibrage</i> .....	29
<i>Figure 6: Temps de récupération suite à exposition au gaz de référence</i> .....	31
<i>Figure 7 : Résultats des essais « influence du débit »</i> .....	33
<i>Figure 8 : Schéma du montage pour l'essai température</i> .....	35
<i>Figure 9 : Schéma du montage pour l'essai humidité</i> .....	37
<i>Figure 10 : Banc d'essai diffusion</i> .....	46
<i>Figure 11 : Schéma de principe de la cellule électrochimique</i> .....	55
<i>Tableau 1: Caractéristiques principales du fluorure d'hydrogène (HF)</i> .....	19
<i>Tableau 2 : Seuils de toxicité aiguë par inhalation du fluorure d'hydrogène (HF)</i> .....	20
<i>Tableau 3 : Principales caractéristiques des appareils en test</i> .....	21
<i>Tableau 4 : Données des constructeurs</i> .....	22
<i>Tableau 5 : Temps de réponse moyens avec la coiffe de calibrage</i> .....	28
<i>Tableau 6 : Temps de réponse donnés par les fabricants</i> .....	28
<i>Tableau 7 : Temps de déclenchement des alarmes moyens avec la coiffe de calibrage</i> .....	30
<i>Tableau 8 : Temps de récupération moyens</i> .....	32
<i>Tableau 9 : Résultat de l'essai courbe de réponse</i> .....	34
<i>Tableau 10 : Influence de la température</i> .....	36
<i>Tableau 11 : Influence de l'humidité</i> .....	37
<i>Tableau 12: Synthèse des temps de déclenchement des alarmes</i> .....	38
<i>Tableau 13: Synthèse des données des fabricants – Interférents</i> .....	39
<i>Tableau 14 : Essais d'exposition à d'autres gaz</i> .....	40
<i>Tableau 15: Synthèse des temps de déclenchement des alarmes</i> .....	41
<i>Tableau 16 : Utilisation prolongée sous gaz de référence</i> .....	42
<i>Tableau 17: Synthèse des réponses après 5 minutes d'exposition - Essai long terme –</i> .....	43
<i>Tableau 18: Synthèse des temps de déclenchement des alarmes - Essai long terme –</i> .....	43
<i>Tableau 19 : Temps de déclenchement des alarmes – Forte teneur (30 ppm<sub>v</sub>)</i> .....	44
<i>Tableau 20 : Vérifications avant et après essai forte teneur (30 ppm<sub>v</sub>)</i> .....	45
<i>Tableau 21 : Synthèse des temps de réponse observés en diffusion</i> .....	47
<i>Tableau 22 : Synthèse des temps de réponse observés en diffusion</i> .....	48
<i>Tableau 23 : Temps de réponse observés en diffusion - Long terme - Forte teneur (30 ppm<sub>v</sub> de HF)</i> .....	49
<i>Tableau 24 : Calibrage des détecteurs HF avec du HCl</i> .....	50

# 1. SYNTHESE

L'objectif de cette campagne d'essais a été de mener une évaluation des performances métrologiques et d'appréhender les limites d'utilisation de détecteurs de fluorure d'hydrogène (HF) mis sur le marché pour un usage industriel.

Cinq détecteurs de technologie électrochimique de fabricants différents ont été soumis aux essais. Les essais ont été réalisés en laboratoire selon un protocole d'essais établi par commission technique AIDS (Analyse Industrielle Détection Sécurité) de l'EXERA et en accord avec les fabricants participant à la campagne.

Ce protocole d'essais, rédigé sur la base des essais de performance décrits dans la norme<sup>1</sup> NF EN 45544-1, a pour principaux objectifs d'évaluer :

- les performances métrologiques des détecteurs (déclenchement des alarmes, temps de réponse, courbe de réponse, influence du débit de calibrage, dérive),
- 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 (autres gaz, fortes concentrations, longue durée, endormissement).

Pour une meilleure compréhension des phénomènes observés, des essais complémentaires ont été initiés par l'INERIS, en accord avec l'EXERA.

Au regard de la complexité de mise en œuvre du fluorure d'hydrogène, le Laboratoire Capteurs et équipements de sécurité (LCAP) de l'INERIS a déployé des moyens matériels et expérimentaux importants afin de développer et valider métrologiquement des bancs d'essais permettant d'exposer les détecteurs au fluorure d'hydrogène en dynamique (via leur coiffe de calibrage) et en diffusion passive (mode plus proche de conditions réelles de fonctionnement).

Cette synthèse rappelle les points clés des résultats de cette campagne d'essais métrologiques réalisés au laboratoire.

## Calibrage des détecteurs de fluorure d'hydrogène

**Le calibrage des détecteurs de fluorure d'hydrogène est une étape techniquement délicate et pourtant primordiale.**

Le fluorure d'hydrogène est un gaz corrosif et sensible à l'humidité qui doit être mis en œuvre avec précautions et avec des modes opératoires stricts. Les essais réalisés en laboratoire ont confirmé que des phénomènes d'adsorption et d'absorption se produisent le long du circuit gazeux (détendeurs, tuyaux, débitmètres) et sur les détecteurs eux-mêmes (sur les coiffes de calibrage, sur les surfaces métalliques et/ou plastiques présentes autour des cellules notamment). Ceux-ci sont proportionnellement d'autant plus significatifs que la concentration du gaz est faible. Aussi, afin d'obtenir un mélange de HF, qui soit stable et juste, afin de pouvoir réaliser un calibrage, plusieurs heures sont nécessaires.

---

<sup>1</sup> (mai 2000) « *Appareillage électrique utilisé pour la détection directe des vapeurs et gaz toxiques et le mesurage direct de leur concentration - Partie 1 : Exigences générales et méthodes d'essai* »

## **Les propriétés du fluorure d'hydrogène en font un gaz très complexe à mettre en œuvre, nécessitant une expertise technique et des modes opératoires stricts.**

Les détecteurs ont été livrés calibrés par les fabricants. A réception, le laboratoire a procédé à une vérification en exposant chaque appareil au gaz de référence (5 ppm<sub>v</sub> de HF). Les réponses observées ont été jugées non satisfaisantes (stabilisation lente de la réponse, temps de réponse très importants, concentrations attendues parfois non atteintes). Il a été nécessaire de sensibiliser les détecteurs (exposition au gaz de référence) afin de pouvoir procéder à un calibrage. Une étape préalable de sensibilisation des détecteurs a donc été incluse dans le mode opératoire des essais afin que le paramètre lié à la désensibilisation des détecteurs n'influe pas sur l'exploitation des résultats des essais de la campagne.

## **Des écarts significatifs de performances peuvent être observés si les précautions de mise en œuvre du gaz de calibrage sont insuffisantes et si la procédure de calibrage n'est pas représentative des conditions d'utilisation réelles des détecteurs.**

Les essais réalisés ont montré que l'étape de calibrage des détecteurs de HF doit prendre en compte les points suivants :

- La justesse de la concentration du mélange gazeux utilisé pour le calibrage : les essais et vérifications réalisés en laboratoire ont mis en évidence des écarts significatifs (jusqu'à 60 %) sur les concentrations de certaines bouteilles certifiées de HF. Ces écarts de concentrations (impliquant des biais lors de la réalisation du calibrage des détecteurs) peuvent induire des défauts de déclenchement ou des biais sur la concentration à laquelle le détecteur déclenche une alarme (déclenchements intempestifs possibles notamment). Ce point, qui est pourtant essentiel, n'est néanmoins pas vérifiable sur site industriel.
- La stabilité et la justesse du mélange injecté sur le détecteur lors du calibrage : les essais en laboratoire ont mis en avant des temps de stabilisation des mélanges de HF générés de plusieurs heures (temps de passivation du circuit gazeux). De plus, un temps de stabilisation de la réponse du détecteur (parfois jusqu'à plusieurs dizaines de minutes) est nécessaire avant de pouvoir procéder à son calibrage (phénomènes d'adsorption sur les surfaces notamment et complexité des réactions chimiques mises en œuvre). Des temps de stabilisation insuffisants peuvent donc engendrer des biais lors du calibrage et par voie de conséquence, en situation réelle. Ces temps de stabilisation de plusieurs heures sont difficilement compatibles avec une mise en œuvre à l'échelle industrielle.
- La représentativité de la coiffe et du débit de calibrage par rapport aux conditions de mise en œuvre sur site : les résultats des essais ont confirmé que la variation des conditions d'exposition au HF au niveau des éléments sensibles des détecteurs (exposition en « dynamique » via la coiffe de calibrage ou en « diffusion » passive) a un impact significatif sur leur réponse. Un calibrage non adapté (coiffe de calibrage et débit associés non représentatifs) peut donc engendrer un biais en situation réelle (fausses alarmes ou non déclenchement d'alarmes notamment).
- La représentativité de l'utilisation d'un éventuel gaz de substitution pour le calibrage (ex : utilisation de HCl) : les résultats des essais ont montré que l'utilisation de HCl comme gaz de substitution, apparaît être une alternative raisonnable. D'une part, les facteurs de réponse observés lors des essais montrent que cette approche est plutôt sécuritaire. D'autre part, bien que la mise en œuvre de HCl soit délicate et contraignante, celle-ci est moins complexe que pour du HF. Elle est envisageable sur site industriel.

**Les paramètres importants à prendre en compte lors du calibrage des détecteurs de HF et qui peuvent avoir un impact sur leur réponse en situation réelle sont :**

- la justesse de la concentration du gaz utilisé pour le calibrage,
- la stabilité et la justesse du mélange injecté sur le détecteur,
- la représentativité de la coiffe et du débit de calibrage associé par rapport aux conditions d'exposition sur site (utilisation en mode « diffusion » en opposition à un calibrage en mode « dynamique » notamment),
- la validité de l'utilisation d'un gaz de substitution pour le calibrage (ex : HCl).

## Performances métrologiques des détecteurs de HF

Les performances des détecteurs sont susceptibles d'évoluer en fonction des contextes d'utilisation mais également en fonction de l'âge des cellules. Cette évolution est différente suivant les appareils et seul un suivi spécifique sur le lieu d'utilisation est en mesure de l'identifier. Une fois sensibilisés et éventuellement calibrés dans des conditions optimales de laboratoire, les détecteurs de HF ont montré les performances présentées ci-après.

### Temps de déclenchement des alarmes

Les détecteurs neufs, après « stockage hors tension » ont du être sensibilisés et calibrés pour réaliser les essais. Une cellule, même neuve, ne présente donc pas des performances métrologiques optimales pour des faibles concentrations de fluorure d'hydrogène (de l'ordre de 5 ppm<sub>v</sub>). Ce phénomène a été constaté tout au long de la campagne, principalement pour les détecteurs D1 à D4, le détecteur D5 étant moins sensible à ce phénomène.

Les temps de déclenchement des alarmes ont été déterminés en « dynamique » (exposition forcée via la coiffe de calibrage) et en « diffusion » (exposition passive, plus contraignante et représentative d'expositions réelles) pour des concentrations de 5 ppm<sub>v</sub> et 30 ppm<sub>v</sub>. Avant chaque détermination, les détecteurs ont préalablement été sensibilisés et éventuellement calibrés avec du HF (5 ppm<sub>v</sub>). Les temps de déclenchement des alarmes, tous détecteurs testés confondus sont repris dans le tableau ci-après.

Temps de déclenchement des alarmes	Alarme 1 (1 ppm <sub>v</sub> )	Alarme 2 (3 ppm <sub>v</sub> )
Exposition à 5 ppm <sub>v</sub> de HF (dynamique) <i>Sensibilisation le jour même</i>	8 à 36 s	50 à 100 s
Exposition à 30 ppm <sub>v</sub> de HF (dynamique) <i>Sensibilisation le jour même</i>	4 à 36 s	6 à 80 s
Exposition à 5 ppm <sub>v</sub> de HF (dynamique) <i>Long terme 4 mois sans exposition</i>	15 à 102 s	100 à 1140 s

Temps de déclenchement des alarmes	Alarme 1 (1 ppm <sub>v</sub> )	Alarme 2 (3 ppm <sub>v</sub> )
Exposition à 5 ppm <sub>v</sub> de HF (diffusion)* <i>Sensibilisation le jour même</i>	>300 s pour 3 détecteurs 10 s pour un détecteur	Non atteinte en 25 min pour 3 détecteurs 225 s pour 1 détecteur
Exposition à 30 ppm <sub>v</sub> de HF (diffusion)* <i>Sensibilisation la veille</i>	2 à 78 s	3 à 158 s
Exposition à 30 ppm <sub>v</sub> de HF (diffusion)* <i>Long terme 1 mois sans exposition</i>	2 à 54 s	9 à 82 s

\* Seuls 4 détecteurs ont été testés en mode diffusion du fait de la configuration technique du banc d'essais.

Les résultats des essais réalisés ont confirmé que la variation des conditions d'exposition au niveau des éléments sensibles (membranes, capillaires) a un impact significatif sur la réponse des détecteurs. Un détecteur calibré en « dynamique » via la coiffe de calibrage a une réponse dégradée lorsqu'il est exposé en « diffusion » (passive). Les débits appliqués et les conceptions des coiffes utilisées lors du calibrage jouent un rôle important sur les réponses des détecteurs.

La concentration à laquelle les détecteurs sont exposés a aussi un impact sur les temps de réponse, ce phénomène est bien connu pour ce type de gaz. Le phénomène est tout particulièrement observé lorsque les détecteurs sont exposés en diffusion, après calibrage en dynamique.

Un phénomène de dérive/endormissement dans le temps existe lorsque les détecteurs ne sont pas exposés régulièrement au HF. Les temps de déclenchement des alarmes pour une exposition en dynamique à 5 ppm<sub>v</sub> sont significativement allongés (jusqu'à un facteur 10 sur une période de 4 mois).

Les essais réalisés à des concentrations de l'ordre de 30 ppm<sub>v</sub>, après 1 mois sans exposition au gaz de référence et en diffusion, ont montré que les détecteurs sont peu affectés. Les temps de réponse observés sont du même ordre de grandeur que ceux observés sur du court terme.

**Les essais confirment l'importance d'exposer les détecteurs au gaz de référence très régulièrement afin qu'ils ne perdent pas en sensibilité.**

**L'influence de la concentration sur la réponse des détecteurs a été confirmée lors des essais. Les temps de réponse sont significativement plus importants lorsque le détecteur est exposé à de faibles concentrations (de l'ordre de la VLEP).**

**Les conditions d'exposition au niveau des éléments sensibles impactent significativement la réponse des détecteurs. Un détecteur calibré en « dynamique » via la coiffe de calibrage montre une réponse dégradée lorsqu'il est exposé en « diffusion » (passive). Aussi, des sous-estimations et des défauts de déclenchement d'alarmes sont possibles si la procédure de calibrage n'est pas représentative de l'utilisation réelle des détecteurs.**

**Les essais réalisés en « diffusion » ont montré que les détecteurs soumis aux essais ne sont pas adaptés pour la détection de faibles concentrations (de l'ordre de la VLEP) mais qu'ils peuvent être satisfaisants pour la détection de fortes concentrations (au delà de l'étendue de mesure et nettement supérieures à la VLEP). L'utilisateur devra néanmoins s'assurer de disposer de protocoles de mise en œuvre et de vérification qui lui permettent notamment d'obtenir des réponses et des temps de réponse compatibles avec son application et son objectif spécifiques.**

***Remarque :** Les informations fournies par les fabricants sur le temps de réponse sont hétérogènes. En effet, les méthodes de détermination du temps de réponse ne sont pas toujours précisées (statique/dynamique, temps de sensibilisation au gaz avant détermination notamment, concentration du gaz de référence, etc.). De plus, certains temps de réponse ont été réalisés avec des gaz de substitution tel que le chlorure d'hydrogène (HCl). Il n'est donc pas possible de comparer les résultats obtenus lors des essais aux informations fournies par les fabricants.*

### **Réponse à d'autres gaz**

Les détecteurs de HF ne sont pas sélectifs et peuvent donc réagir à d'autres gaz présents dans l'air avec des sensibilités variables en fonction des détecteurs.

Les résultats des essais ne montrent pas de différences notables entre les données disponibles des fabricants (pour des cellules neuves) et les valeurs obtenues lors des essais.

**Le choix du détecteur en fonction des potentiels interférents sur site doit être fait rigoureusement.**

**Un risque de déclenchement intempestif existe en cas d'exposition à des gaz présents dans l'environnement du détecteur (ex : H<sub>2</sub>S, Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, HCl, etc.).**

### **Influence des conditions ambiantes**

L'influence des paramètres ambiants et du gaz d'essais, tous détecteurs confondus, est reprise ci-après.

Paramètres	Conditions	Influence sur la réponse (300 s d'exposition)
<b>Variation de la température</b>	T = -10 °C	Tous les détecteurs sont influencés (variations > 20%)
	T = 5°C	3 détecteurs sur 5 sont influencés (variations > 20%)
	T = 35°C	3 détecteurs sur 5 sont influencés (variations > 30%)
	T = 50°C	Les 2 détecteurs soumis aux essais (seuls deux fabricants ont permis cet essai, les autres détecteurs ne peuvent pas être exposés à cette température) sont influencés (variations de 20 et 65%)
<b>Variation de l'humidité relative (HR)</b>	20°C et 80% HR	Tous les détecteurs sont influencés (variations de 20 à 100%)
	35°C et 80% HR	Tous les détecteurs sont influencés (variations de 50 à 100%)
<b>Faible hygrométrie</b>	30 % HR à 20°C pendant 15 jours	4 détecteurs sont influencés (variations de 20 à 70%) 1 détecteur est faiblement influencé (variation < à 20 %)

**Les détecteurs sont globalement impactés par des variations de température et d'humidité.**

**Ces observations doivent néanmoins être prises avec précautions, les essais réalisés en laboratoire ne permettant pas de discriminer précisément l'influence des conditions environnementales de la désensibilisation des détecteurs (essais réalisés sur plusieurs heures voire plusieurs semaines).**

Les essais réalisés ne permettent pas de hiérarchiser les performances des détecteurs, notamment parce qu'ils ont été évalués avec leurs coiffes de calibrage. De plus, il a été nécessaire de procéder au changement des cellules (cas des cellules utilisées pour les essais métrologiques) en cours de campagne pour les détecteurs D1 (après essai humidité), D5 (avant essai courbe de réponse), D2 (avant l'essai utilisation prolongée) et D4 (avant l'essai forte teneur). A l'issue de la campagne, le détecteur D3 n'est plus opérationnel (cellule non remplacée car pas de cellule de rechange fournie par le fabricant).

## **Conclusions**

L'intérêt d'une évaluation métrologique est de vérifier le bon fonctionnement de détecteurs et notamment de certaines de leurs caractéristiques de performances. Cette évaluation a été réalisée selon un protocole et des conditions d'essais de laboratoire visant à se rapprocher autant que possible des conditions réelles d'utilisation des détecteurs.

Cette évaluation des détecteurs de HF a permis d'enrichir considérablement le peu de données disponibles sur leurs performances, notamment celles relatives à une exposition en diffusion passive (plus représentative de conditions réelles).

Les résultats de ces essais (cas des concentrations de 5 ppm<sub>v</sub> de HF) montrent que les détecteurs ne sont pas conformes à leurs spécifications attendues dans leurs conditions d'usage habituel. Notamment, les détecteurs se désensibilisent et doivent être « réveillés » pour assurer leur fonction. De plus, l'influence prépondérante de la coiffe de calibrage a été mise en évidence lors des essais. En effet, les détecteurs calibrés avec leurs coiffes de calibrage, ne permettent pas de fournir une indication de la concentration lorsqu'ils sont ensuite exposés en diffusion. Les spécifications des fabricants ne permettent donc pas aux utilisateurs de faire un choix éclairé de matériel.

De cette campagne, il apparait donc que ces détecteurs ne sont pas en mesure de donner une alerte lors d'une exposition à des valeurs proches de la VLEP. Par contre, leurs réponses sont beaucoup plus rapides pour des concentrations plus importantes (de l'ordre de 10 fois supérieures à la VLEP et nettement supérieures à l'étendue de mesure). Leur utilisation dans le cadre des Installations Classées n'est donc pas à proscrire si une vérification périodique est assurée et si leur adéquation aux différents scénarios des sites sur lesquels ils seront mis en œuvre a été validée.

Face à la technologie électrochimique, les technologies laser ont fait leur apparition depuis quelques années et revendiquent d'excellentes performances pour le fluorure d'hydrogène. Une évaluation de ce type de détecteur permettrait de confirmer leur applicabilité.

## 2. AVIS D'EXPERT



INERIS  
Parc Technologique ALATA BP2  
60555 VERNEUIL EN HALATTE

**A l'attention de Madame SANCHEZ,  
Responsable du laboratoire LCAP**

**Département Ingénierie des Procédés**

Affaire suivie par Bruno GALLAND

Tél. : 03 83 50 98 62

e-mail : bruno.galland@inrs.fr

Vandœuvre les Nancy, le 20 novembre 2013

IP/BGd/273006/L/13-002

Objet : Avis d'expert sur le rapport

INERIS n°DRA-13-133829-10928-A

P.J. : /

Madame,

Le laboratoire DRA/LCAP de l'INERIS a mené une campagne d'évaluation des performances métrologiques des détecteurs à poste fixe de fluorure d'hydrogène (HF) durant l'année 2013.

Le rapport de cette étude témoigne d'une volonté forte de présenter les moyens techniques mis en œuvre dans le cadre de cette évaluation. Le fluorure d'hydrogène, gaz corrosif très toxique, doit être manipulé par du personnel qualifié et générer une concentration connue et maîtrisée nécessite une mise au point méticuleuse des moyens d'essais (choix des matériaux, absence d'eau résiduelle, ...). La réalisation spécifique d'un banc dédié à la détermination du temps de réponse des détecteurs en mode statique est un autre témoignage de la qualité des moyens technique déployés pour cette évaluation. L'écart de concentration constaté entre des cylindres d'HF fournis par un gazier et les mesures réalisées en laboratoire atteste bien de la difficulté de générer un tel gaz : les moyens analytiques appropriés utilisés illustrent la nécessité de surveiller tout au long des essais la concentration en HF et permettent une comparaison des performances des différents détecteurs.

Le rapport présente les résultats d'essais de manière claire et complète par la présence de tableaux et graphes mais aussi de manière synthétique par la présence de nombreuses conclusions intermédiaires. Un soin particulier a été apporté à l'explication et la description des phénomènes observés. En résumé, ce rapport offre plusieurs niveaux de lecture en fonction de l'expérience et des besoins du lecteur.

.../...

Centre de Lorraine

Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles  
1, rue du Morvan • CS 60027 • 54519 Vandœuvre cedex • Tél. : 03 83 50 20 00 • Fax : 03 83 50 20 97 • www.inrs.fr • SIRET : 775 671 456 01  
Siège social : 30, rue Olivier-Noyer • 75680 Paris cedex 14 • Tél. : 01 40 44 30 00 • SIRET : 775 671 456 00066 • APE : 7219Z • TVA : FR 94 775 671 456

Quant aux performances des détecteurs testés, il est à noter qu'elles sont globalement très moyennes. La mise en évidence d'un phénomène de désensibilisation de tous les appareils s'ajoute aux performances moyennes et implique de s'interroger sur l'objectif de déploiement de ces détecteurs. Si un usage de détection de sécurité permettant de signaler une fuite conséquente peut être recommandé, un usage pour la surveillance de l'hygiène au poste de travail est à déconseiller, les valeurs limites d'expositions professionnelles pour le fluorure d'hydrogène étant très faibles.

Les résultats des essais montrant l'influence du calibrage (coiffe, débit de gaz, nature du gaz) sur les temps de réponse en mode statique des appareils sont à considérer avec importance et doivent générer une discussion générale sur les méthodes de vérification et de calibrage sur site de ces détecteurs : quelle fréquence, quel gaz, quelles conditions (coiffe, débit associé, concentration) sont autant de questions à poser. Il est, de plus, fort probable que cette problématique concerne de nombreux types de détecteurs, personnels, portables ou fixes et de nombreux gaz cible.

Restant à votre disposition pour tout complément d'information, je vous prie d'agréer, Madame, mes salutations distinguées.

**Le département Ingénierie des Procédés**



**Bruno GALLAND**

### **3. CONTEXTE DE LA CAMPAGNE D'ESSAIS**

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 2005<sup>2</sup> 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 DRA-73 « Evaluation des performances des Barrières Techniques de Sécurité » financé par le ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie, a pour objectifs de réaliser des essais afin d'apporter des compléments techniques relatifs aux performances des Barrières Techniques de Sécurité (BTS).

**Ce rapport présente les résultats de la campagne d'évaluation des performances des détecteurs de gaz fixes de fluorure d'hydrogène (HF) réalisée par le laboratoire "Capteurs et Équipements de Sécurité" (LCAP) de la Direction des Risques Accidentels de l'INERIS entre septembre 2012 et octobre 2013.**

**Cette campagne a été réalisée dans le cadre d'un projet partenarial entre l'INERIS (programme DRA-73) et l'EXERA (association d'Exploitants d'Équipements de Mesure, de Régulation et d'Automatismes).**

**Les résultats de cette campagne doivent servir à éclairer les utilisateurs et les pouvoirs publics sur les points importants à considérer pour le choix et l'utilisation des détecteurs de fluorure d'hydrogène, notamment lorsqu'ils sont utilisés en tant que composant d'une barrière technique de sécurité.**

---

<sup>2</sup> 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



#### **4. OBJECTIFS DE LA CAMPAGNE D'ESSAIS**

L'objectif de cette campagne a été de mener une évaluation des performances et des limites d'utilisation de détecteurs de fluorure d'hydrogène (HF) mis sur le marché pour un usage industriel (technologie électrochimique).

Cinq détecteurs de fabricants différents ont été soumis aux essais. Chaque fabricant a fourni deux détecteurs identiques pour cette campagne d'essais.

Les essais ont été réalisés selon un protocole d'essai (reporté en ANNEXE B) établi par la commission technique AIDS (Analyse Industrielle Détection Sécurité) de l'EXERA et en accord avec les fabricants participant à la campagne. Le protocole a été rédigé sur la base des essais de performance décrits dans la norme NF EN 45544-1 (mai 2000) « *Appareillage électrique utilisé pour la détection directe des vapeurs et gaz toxiques et le mesurage direct de leur concentration - Partie 1 : Exigences générales et méthodes d'essai* », avec quelques modifications spécifiques aux attentes spécifiques exprimées par la commission technique AIDS.

Le protocole d'essais défini a pour principaux objectifs d'évaluer :

- les performances métrologiques des détecteurs (déclenchement des alarmes, temps de réponse, courbe de réponse, influence du débit de calibrage, dérive),
- 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 (autres gaz, fortes concentrations, longue durée, endormissement).

**Le protocole a été établi afin d'évaluer les performances des détecteurs lors d'expositions contrôlées en laboratoire. Les résultats sont donc 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.**



## 5. UTILISATION ET PROPRIETES DU FLUORURE D'HYDROGENE

Le fluorure d'hydrogène est utilisé en chimie minérale et organique dans des domaines divers (INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Acide fluorhydrique - INERIS – DRC-08-83451-03119B - Version N°2.2 - septembre 2011):

- la production de substances fluorocarbonées (57%),
- la fabrication de solutions aqueuses d'acide fluorhydrique (20%),
- dans l'industrie de l'aluminium (14%),
- dans l'industrie nucléaire (3%) pour la synthèse d'hexafluorure d'uranium,
- dans l'alkylation des produits dérivés du pétrole (3%),
- dans la synthèse de produits chimiques (3%) tels que les fluides réfrigérants ou les polymères.

Le fluorure d'hydrogène est un composé stable dans les conditions normales. Il est très hygroscopique et très corrosif en présence d'humidité. Au contact d'humidité, ses vapeurs produisent d'abondantes fumées blanches. Le fluorure d'hydrogène peut réagir violemment en présence de nombreux composés. Il attaque notamment la silice et les silicates (donc les matériaux tels que le verre, les céramiques ou le ciment). Au cours de cette réaction, il se forme, en présence d'eau de l'hexafluorosilicate d'hydrogène, très volatil et corrosif.

Les principales caractéristiques du fluorure d'hydrogène sont reportées dans le Tableau 1, les seuils de toxicité aigüe par inhalation dans le Tableau 2, données issues de la Fiche toxicologique Fluorure d'hydrogène et solutions aqueuses (FT 6 INRS 2001) et de la Fiche de toxicité aigüe par inhalation de l'Acide fluorhydrique (INERIS 2005),

Caractéristique	Valeur
Masse molaire	20,01 g/mol
Température d'ébullition	19,5 °C
Densité de vapeur	0,71
Pression de vapeur	104,3 kPa à 20 °C
Seuil de perception (SP)	0,04 à 3 ppm <sub>v</sub>
<b>EXPLOSIVITE</b>	
LIE (Limite Inférieure d'explosivité)	-
LSE (Limite Supérieure d'explosivité)	-
<b>TOXICITE (exposition travailleur)</b>	
VLEP (8 heures)	1,8 ppm <sub>v</sub>
VLCT (15 minutes)	3 ppm <sub>v</sub>

Tableau 1: Caractéristiques principales du fluorure d'hydrogène (HF)

Concentration	Temps d'exposition (min.)				
	1	10	20	30	60
<b>Seuil des effets létaux significatifs SELS (ppm)</b>	17 147	1 705	851	567	283
<b>Seuil des premiers effets létaux SPEL (ppm)</b>	11 100	1 123	563	377	189
<b>Seuil des effets irréversibles SEI (ppm)</b>	Non Déterminé	600	Non Déterminé	200	100

*Tableau 2 : Seuils de toxicité aiguë par inhalation du fluorure d'hydrogène (HF)*

## 6. PRESENTATION DES DETECTEURS SOUMIS AUX ESSAIS

### 6.1 CARACTERISTIQUES GENERALES

Les cinq détecteurs soumis aux essais sont des détecteurs à technologie électrochimique (ANNEXE A). 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, les données des constructeurs sont reportées dans le Tableau 4.

Appareils	Principe de mesure	Gamme de mesure	Résolution de l'afficheur	Réglage des seuils d'alarme (pour les essais)
D1	Cellule électrochimique à 3 électrodes	0 - 10 ppm <sub>v</sub>	0,1 ppm <sub>v</sub>	<u>Alarme 1</u> : 1 ppm <sub>v</sub>  <u>Alarme 2</u> : 3 ppm <sub>v</sub>
D2				
D3				
D4				
D5	Cellule électrochimique à 2 électrodes (électrolyte liquide)*			

Tableau 3 : Principales caractéristiques des appareils en test

\* Le fabricant précise : « Lorsque le capteur est exposé à une très forte concentration de gaz (%Vol.), il est possible que son fonctionnement soit perturbé même après quelques heures de récupération. Le capteur peut être régénéré en remplaçant l'électrolyte. »

Appareils	Conditions de stockage	Conditions ambiantes	Temps de réponse	Précision de la mesure	Dérive	Influence de la température	Durée de vie de la cellule
<b>D1</b>	4°C à 20°C 20 à 60 %HR (3 mois max)	-10°C à +30°C 20 à 80 %HR	T <sub>50</sub> = 40 s T <sub>90</sub> = 90 s	± 5 %	-	-	12 mois
<b>D2</b>	-20°C à +40°C recommandé : 0 à 20°C	-	T <sub>90</sub> < 160 s	-	-	-	-
<b>D3</b>	-	-20°C à +40°C 20 à 90 %HR	T <sub>50</sub> < 40 s T <sub>90</sub> < 90 s (sur 5 min d'exposition)	linéarité < 5%PE* (=0,5ppm <sub>v</sub> )	< 10 % / mois	-	15 mois
<b>D4</b>	-	0°C à + 40°C 35 à 95 %HR	T <sub>50</sub> < 25 s T <sub>90</sub> < 75 s (gaz de calibration HCl)	linéarité 10%PE* (=1ppm <sub>v</sub> ) répétabilité 10%PE* (=1ppm <sub>v</sub> )	Zéro < 5 % / an Sensibilité < 10 % / an	-	24 mois
<b>D5</b>	0°C à 40°C (cellule)	-40°C à + 50°C 25 à 95 %HR	T <sub>20</sub> < 30 s T <sub>63</sub> < 60 s	< ±1 ppm ou < ±20% seuil de détection 0,5 ppm <sub>v</sub>	Le constructeur préconise ce type de détecteur pour la détection de fuites de HF.	-	> 36 mois dans air ambiant

Tableau 4 : Données des constructeurs

\* PE : Pleine Echelle

## 6.2 COIFFE DE CALIBRAGE

Chaque détecteur a été fourni et testé avec une coiffe qui permet son calibrage avec un gaz de référence. Les coiffes de calibrage peuvent être à simple circulation (une entrée uniquement, sortie par diffusion) ou à double circulation (comportant une entrée et une sortie de gaz).

Des coiffes à double circulation ont été utilisées pour réaliser les essais de cette campagne (privilégiées du fait de la nécessité de canaliser la sortie de gaz pour des raisons de sécurité). Les coiffes fournies ont des conceptions différentes (matériaux plastiques (téflon, PVC) ou métalliques (Inox), forme, volume, circulation du flux à l'horizontale ou à la verticale, structure interne vide ou non, taille des rétrécissements en entrée et sortie de coiffe, etc.).

La conception, le dimensionnement et la validation de l'aérodynamique et de la compatibilité des matériaux des coiffes fournies ont été réalisés par et sous la responsabilité des fabricants des matériels évalués. D'autres types de coiffes de calibrage (à simple circulation notamment) sont aussi au catalogue des fabricants. L'utilisation des coiffes pouvant influencer le débit et la pression au niveau de la membrane ou du capillaire, les résultats de cette campagne sont donc uniquement valables dans ce contexte d'expérimentation.

Les schémas de principes généraux d'utilisation des coiffes de calibrage mises en œuvre lors des essais sont présentés sur la Figure 1.

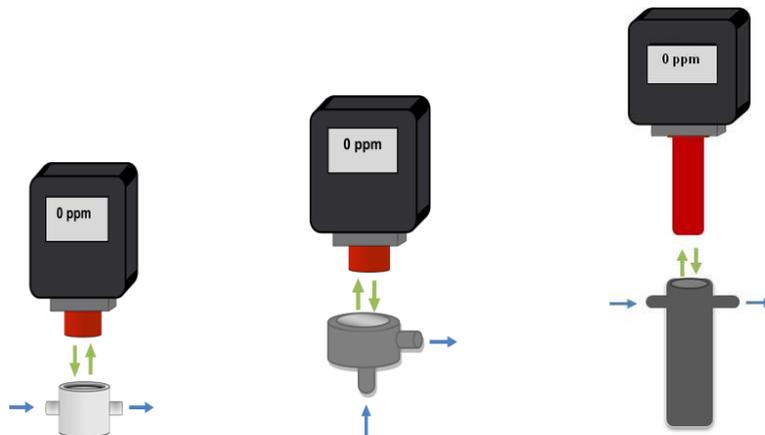


Figure 1 : Schéma de principe de la coiffe de calibrage

Les essais de cette campagne ont été réalisés en « dynamique », le détecteur a été exposé au gaz à l'aide de la coiffe de calibrage à double circulation (sauf mention particulière), en opposition à une diffusion purement passive sur le détecteur (essais en « statique »). L'évaluation a donc porté sur l'ensemble détecteur et coiffe de calibrage associée.

L'évaluation de l'influence de la coiffe de calibrage sur l'écoulement et donc de la diffusion du gaz dans la cellule nécessiterait la réalisation de simulations numériques. Des essais complémentaires, réalisés à l'initiative de l'INERIS, dont les résultats sont repris dans ce rapport ont néanmoins été réalisés afin de comparer le comportement des détecteurs en « dynamique » (impact de la coiffe de calibrage et de son débit associé) et en « statique » (diffusion passive au niveau de la cellule).

## 7. BANC D'ESSAIS POUR L'EVALUATION 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 fluorure d'hydrogène (réalisation entre octobre 2011 et juin 2012). Pour la réalisation de ce banc d'essais, le laboratoire s'est notamment rapproché d'experts nationaux et européens travaillant dans les domaines de la production, du conditionnement et de l'analyse des composés toxiques et corrosifs.

### 7.1 DESCRIPTION DU BANC D'ESSAIS

Le fluorure 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 des normes internationales relatives à la compatibilité des matériaux, du retour d'expérience des gaziers et d'essais préliminaires réalisés par l'INERIS. Des cahiers des charges stricts ont été imposés aux fournisseurs des matériels et des gaz utilisés pour le banc.

La génération de fluorure 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. Ces vérifications ont mis en évidence des écarts importants (jusqu'à 60%) entre les concentrations certifiées par un gazier et les concentrations mesurées via ces analyses en laboratoire.

Le schéma de principe du banc de génération de HF est présenté en Figure 2. La méthode de génération et le suivi analytique est détaillé en ANNEXE C.

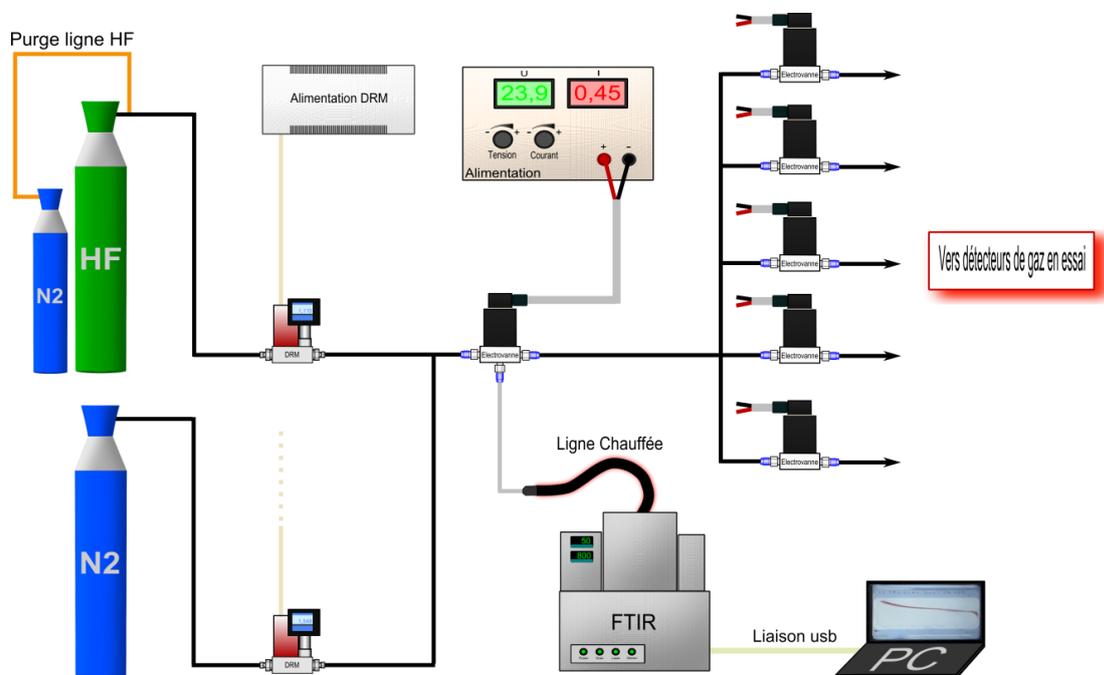


Figure 2 : Schéma de principe du banc de génération du HF - Essais réalisés en gaz sec -

## **7.2 CONDITIONS D'ESSAIS**

### **7.2.1 CONDITIONS AMBIANTES D'ESSAIS**

Les essais ont été réalisés dans les conditions suivantes (sauf spécifications contraires pour certains essais) :

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

### **7.2.2 GAZ DE REFERENCE**

Le gaz d'essai mis en œuvre lors des essais est l'acide fluorhydrique à la concentration de 5 ppm<sub>v</sub> (20°, gaz sec).

### **7.2.3 PREPARATION DU MATERIEL**

#### **7.2.3.1 REGLAGE DES ALARMES**

Les détecteurs ont été calibrés et les alarmes réglées par les constructeurs aux seuils de :

- 1 ppm<sub>v</sub> (alarme 1),
- et 3 ppm<sub>v</sub> (alarme 2).

## **7.3 PREPARATION DU MATERIEL**

### **7.3.1 ENTREPOSAGE HORS TENSION**

Préalablement aux essais, tous les détecteurs (hors tension) ont été soumis à la séquence suivante :

- (-20  $\pm$  2) °C pendant 24 heures,
- (20  $\pm$  5) °C pendant au moins 24 heures,
- (35  $\pm$  2) °C pendant 24 heures,
- (20  $\pm$  5) °C pendant au moins 24 heures.

Suite à ce cycle d'essai hors tension, aucune anomalie n'a été notée sur les appareils.

### **7.3.2 EXPOSITION AU GAZ DE REFERENCE**

Suite à l'entreposage hors tension, chaque détecteur a été soumis 10 fois au gaz de référence.

Lors de ces essais, plusieurs difficultés ont été rencontrées :

- Temps de réponse lors du premier passage de gaz importants et stabilisation de la réponse lente :
  - o Détecteur D1 : 45 minutes pour atteindre 5 ppm<sub>v</sub>
  - o Détecteur D3 : 30 minutes pour atteindre 1,5 ppm<sub>v</sub>
  - o Détecteur D4 : 15 minutes pour atteindre 5 ppm<sub>v</sub>
- Une influence significative de la conception de la coiffe de calibrage sur la réponse du détecteur D2 a été observée : pas de réponse en configuration initiale mais réponse satisfaisante en configuration modifiée (orientation de l'entrée d'air notamment).

- Une influence du positionnement de la coiffe de calibrage du détecteur D5 a été observée : la réponse varie du simple au quadruple en fonction de la position de la coiffe (orientation du flux sur la cellule).

Les temps de réponse élevés peuvent notamment s'expliquer par des phénomènes d'adsorption et d'absorption du gaz sur les coiffes de calibrages elles-mêmes, sur les surfaces métalliques et plastiques présentes autour des cellules ainsi que sur les membranes. La complexité des réactions chimiques mises en œuvre sur un gaz sensible à l'hydrolyse peut aussi justifier ce phénomène.

**Lors de la première injection du gaz de référence via la coiffe de calibrage, des temps de plusieurs minutes à plusieurs dizaines de minutes ont été nécessaires pour stabiliser la réponse des détecteurs à la concentration de 5 ppm<sub>v</sub>.**

### 7.3.3 CRITERES RETENUS POUR LA REALISATION DES ESSAIS

Au regard des observations faites lors des premières expositions au gaz de référence, et, afin de s'assurer du fonctionnement des détecteurs avant chaque essai, le cycle de préparation décrit dans le synoptique Figure 3 a été défini :

- La première étape consiste à sensibiliser la cellule afin d'atteindre une réponse stable sur 30 secondes et inférieure ou égale à +/- 15% de la valeur de référence mesurée sur l'analyseur ;
- Si la réponse sort de l'intervalle +/- 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 +/- 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) :

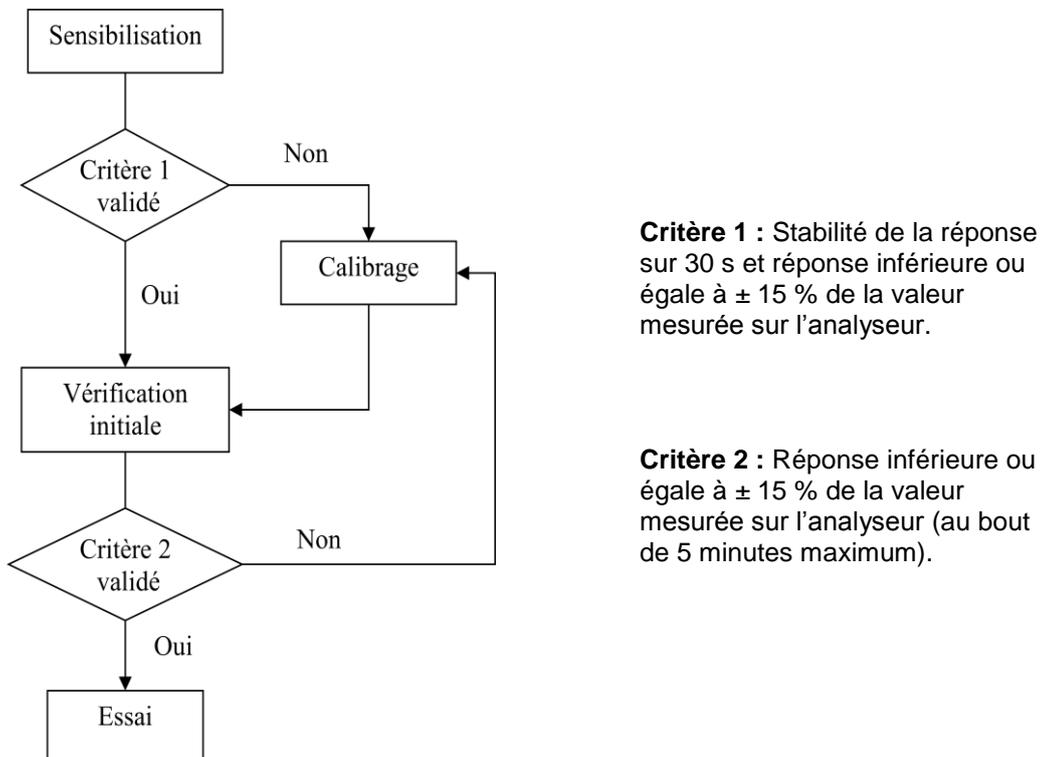


Figure 3: Synoptique du cycle de préparation des détecteurs lors des essais

## 8. RESULTATS DES ESSAIS

Les résultats des essais sont présentés dans l'ordre chronologique de leur réalisation.

### 8.1 TEMPS DE REPONSE

Le gaz d'essai de référence (5 ppm<sub>v</sub>) a été appliqué au moyen de la coiffe de calibrage au débit mentionné par le constructeur. Les essais ont été réalisés trois fois. Le gaz a été injecté jusqu'à stabilisation de la mesure, ou, à défaut, au maximum pendant 5 minutes.

Les courbes des essais sont présentées par détecteur en ANNEXE D.

La Figure 4 synthétise les temps de réponse observés lors des 3 essais.

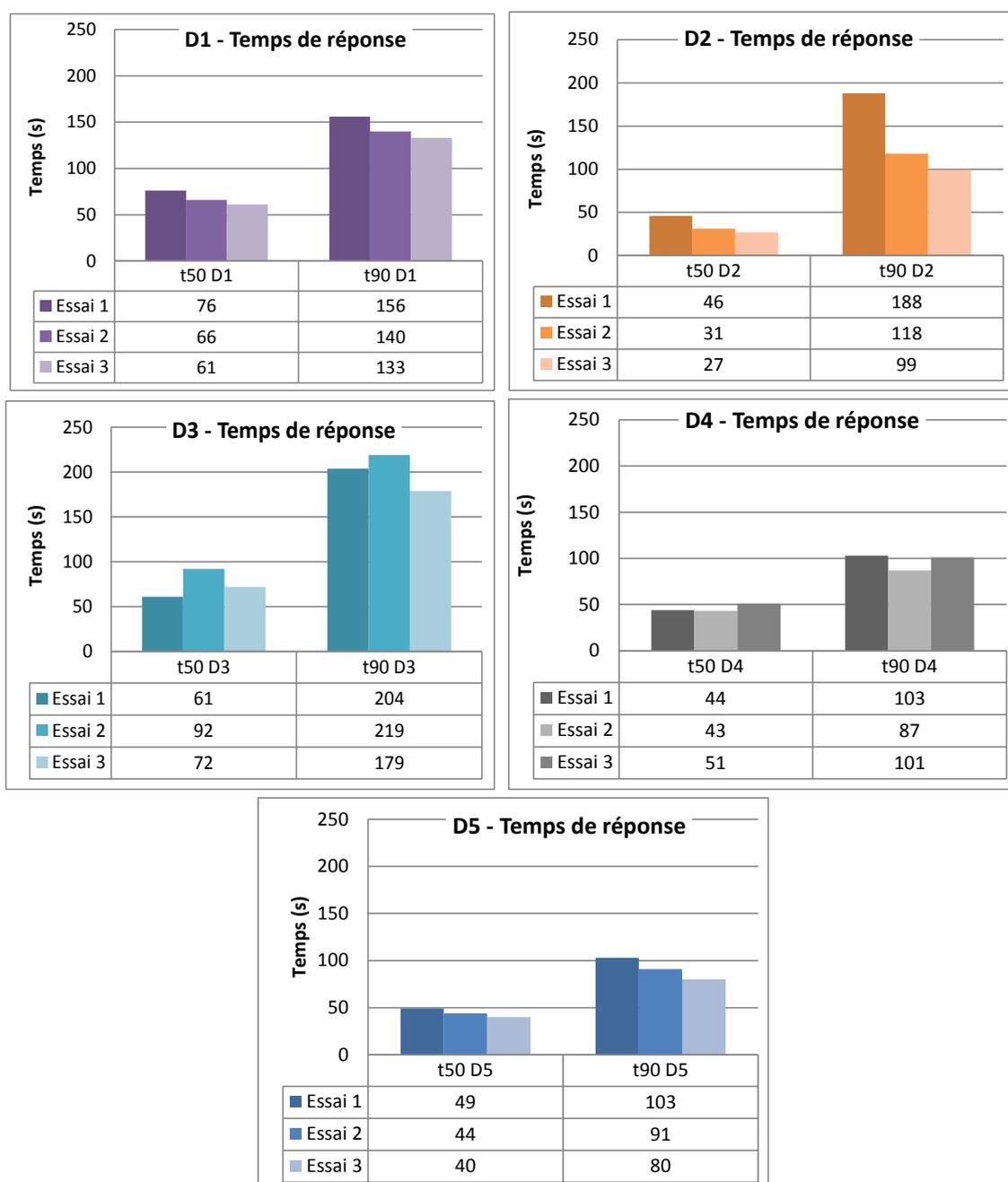


Figure 4 : Synthèse - Essais de temps de réponse avec la coiffe de calibrage

Les valeurs moyennes de temps de réponse pour les 3 essais sont reprises dans le Tableau 5 ci-dessous :

Gaz d'essai 5ppm HF	Détecteur D1	Détecteur D2	Détecteur D3	Détecteur D4	Détecteur D5
<b>t<sub>50</sub> (2,5ppm*)</b>	68 s	35 s	75 s	46 s	44 s (t <sub>20</sub> = 23 s)
<b>t<sub>90</sub> (4,5 ppm*)</b>	143 s	135 s	201 s	97 s	91 s (t <sub>63</sub> = 58 s)

Tableau 5 : Temps de réponse moyens avec la coiffe de calibrage

(\*) La réponse des appareils n'étant pas toujours stabilisée après 5 min d'exposition, il a été choisi de déterminer les temps de réponse pour une réponse théorique des appareils de 5 ppm, soit un t<sub>50</sub> correspondant à 2.5 ppm et un t<sub>90</sub> à 4.5 ppm.

**Les temps de réponse ont été déterminés en exposition « dynamique ». Dans ce mode, le gaz d'essai est présenté au détecteur via la coiffe de calibrage. Ce mode d'exposition, contrairement à une exposition en mode « statique » (conditions non forcées), en raison de sa vitesse de passage et de la conception de la coiffe de calibrage, peut avoir une influence sur la diffusion du gaz au sein de la cellule.**

Dans ces conditions d'exposition, a priori favorables, et, avec une phase de sensibilisation préalable, les résultats des 3 essais montrent :

- des temps de réponse t<sub>50</sub> (compris entre 35 et 75 s) et t<sub>90</sub> (compris entre 91 et 201 s) qui varient du simple au double en fonction des détecteurs,
- des temps de réponse t<sub>50</sub> et t<sub>90</sub> qui diminuent au fur et à mesure des essais pour les détecteurs D1, D2 et D5 (très significativement pour D2).

Les informations fournies par les fabricants sur le temps de réponse sont hétérogènes (cf. Tableau 6). En effet, les méthodes de détermination du temps de réponse ne sont pas toujours précisées (statique/dynamique, temps de sensibilisation au gaz avant détermination notamment, concentration du gaz de référence, etc.). De plus, certains temps de réponse ont été réalisés par les constructeurs avec des gaz de substitution tel que le chlorure d'hydrogène (HCl).

	Détecteur D1	Détecteur D2	Détecteur D3	Détecteur D4	Détecteur D5
<b>t<sub>50</sub></b>	40 s	/	< 40 s	< 25 s	t <sub>20</sub> < 30 s
<b>t<sub>90</sub></b>	90 s	< 160 s	< 90 s	< 75 s	t <sub>63</sub> < 60 s
<b>Commentaires</b>	/	/	Basés sur 5 min d'exposition	Réalisés avec HCl	/

Tableau 6 : Temps de réponse donnés par les fabricants

Les temps de réponse fournis par les fabricants sont conformes pour 2 appareils sur 5.

Pour comparaison, les exigences de performances de la norme NF EN 45544<sup>3</sup> sont :

- t<sub>50</sub> < 60 s pour une concentration de gaz d'essai de 3 ppm<sub>v</sub>.
- t<sub>90</sub> < 150 s pour une concentration de gaz d'essai de 3 ppm<sub>v</sub>.

<sup>3</sup> Atmosphères des lieux de travail - Appareillage électrique utilisé pour la détection directe des vapeurs et gaz toxiques et le mesurage direct de leur concentration

## 8.2 TEMPS DE DECLENCHEMENT DES ALARMES

Ce paramètre a été mesuré en parallèle à l'essai « temps de réponse ».

Les résultats de ces essais sont présentés Figure 5.

Le seuil de déclenchement d'alarmes sont réglés à :

- Alarme 1 : 1 ppm<sub>v</sub>
- Alarme 2 : 3 ppm<sub>v</sub>.

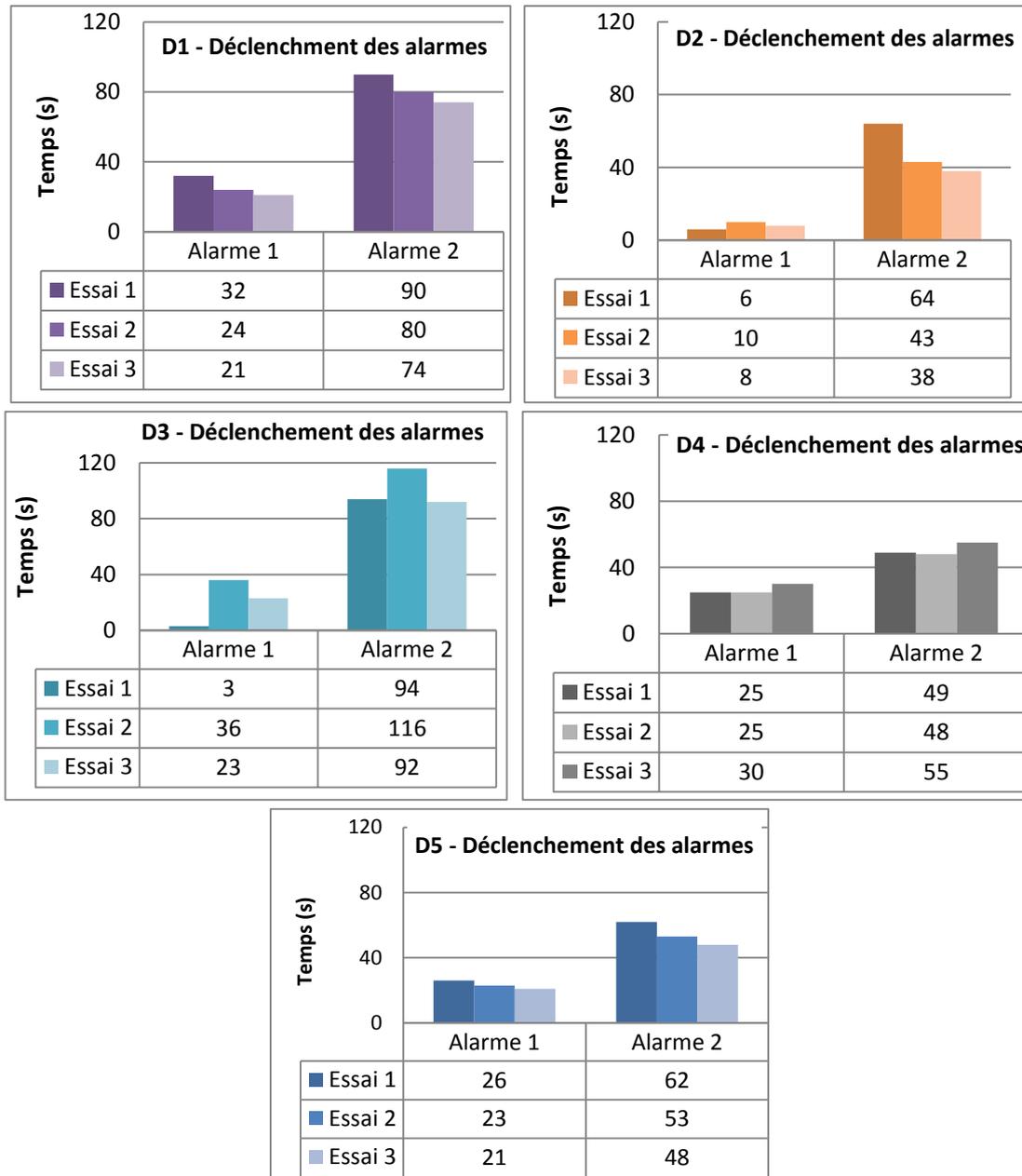


Figure 5 : Durée de déclenchement des alarmes avec la coiffe de calibrage

Les valeurs moyennes de déclenchement des alarmes pour les 3 essais sont reprises dans le Tableau 7:

	Détecteur D1	Détecteur D2	Détecteur D3	Détecteur D4	Détecteur D5
<b>Alarme 1 (1 ppm<sub>v</sub>)</b>	26 s	8 s	21 s	27 s	23 s
<b>Alarme 2 (3 ppm<sub>v</sub>)</b>	81 s	48 s	101 s	51 s	54 s

Tableau 7 : Temps de déclenchement des alarmes moyens avec la coiffe de calibrage

Dans ces conditions d'exposition, a priori favorables, et, avec une phase de sensibilisation préalable, les résultats des 3 essais montrent :

- que l'alarme 1 se déclenche en moins de 40 s pour l'ensemble des détecteurs,
- que les temps de déclenchement de l'alarme 2 sont compris entre 40 et 120 s pour les 5 détecteurs testés.

Les constructeurs ne précisent pas de temps de déclenchement des alarmes dans leurs spécifications.

Pour comparaison, les exigences de performances de la norme NF EN 45544 est  $t_{\text{ALARME}}^4$ , < 20 s. Les valeurs de temps de déclenchement de l'alarme 1 obtenus sur les 5 détecteurs soumis aux essais, après sensibilisation, sont, en moyenne, en accord avec les exigences de la norme NF EN 45544.

---

<sup>4</sup>  $t_{\text{ALARME}}$  correspond à l'alarme 1 = 1 ppm<sub>v</sub> (injection d'une concentration du gaz égale à 5 fois la valeur du seuil l'alarme)

### 8.3 TEMPS DE RECUPERATION

Suite à l'essai temps de réponse, les détecteurs ont ensuite été exposés à l'air ambiant (retrait de la coiffe de calibrage) et les paramètres suivants déterminés :

- **t<sub>50</sub>** : temps mis pour décroître à **2,5 ppm**,
- **t<sub>10</sub>** : temps mis pour décroître à **0,5 ppm**.

Les essais ont été réalisés 3 fois. Les résultats sont présentés Figure 6.

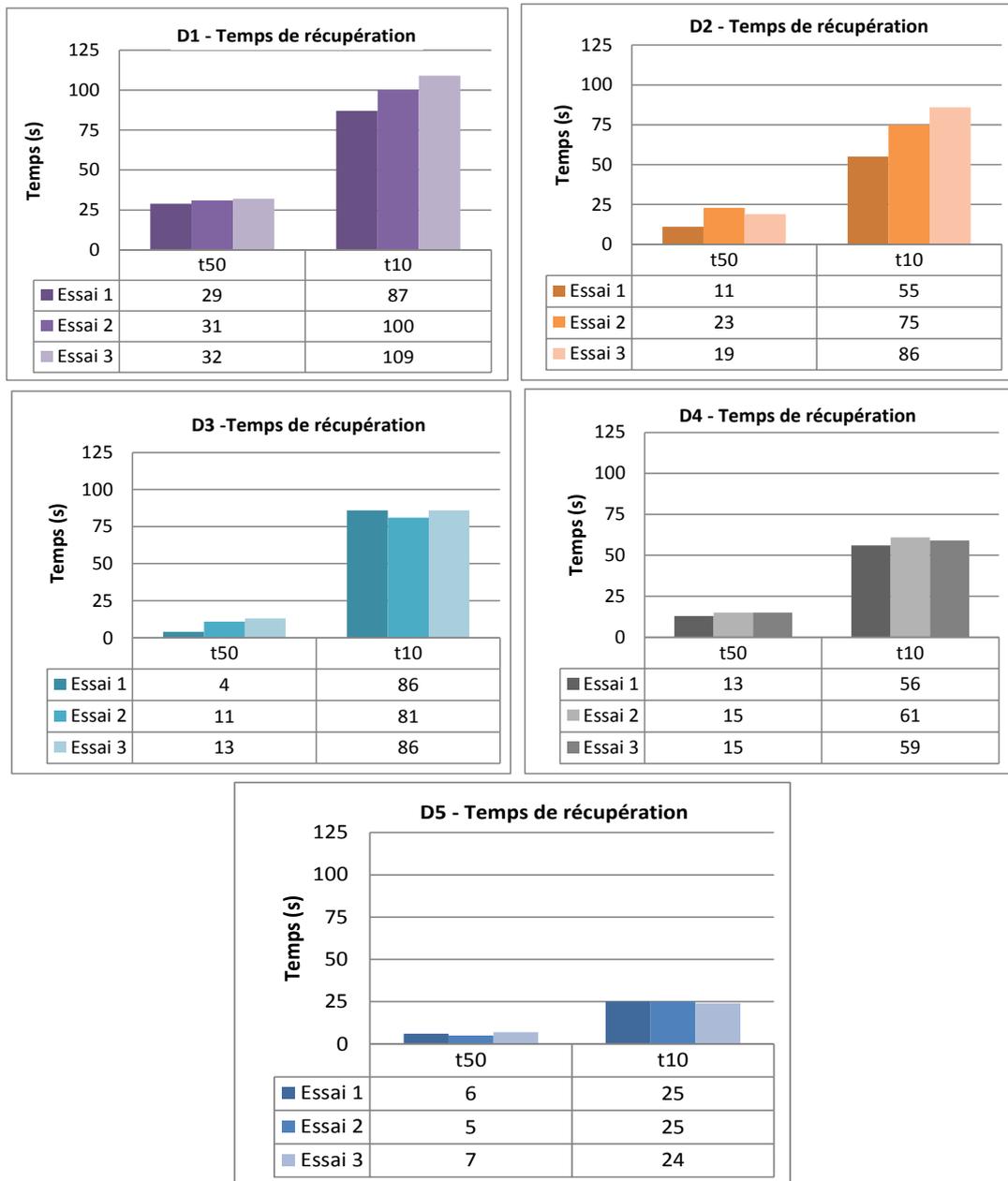


Figure 6: Temps de récupération suite à exposition au gaz de référence

Les valeurs moyennes de temps de récupération sont reprises dans le Tableau 7:

	Détecteur D1	Détecteur D2	Détecteur D3	Détecteur D4	Détecteur D5
<b>t<sub>50</sub> (2,5 ppm)</b>	31 s	18 s	9 s	14 s	6 s
<b>t<sub>10</sub> (0,5 ppm)</b>	99 s	72 s	84 s	58 s	25 s

Tableau 8 : Temps de récupération moyens

Les résultats des essais réalisés mettent en évidence que :

- les temps de récupération  $t_{50}$  varient d'un facteur 5 en fonction des détecteurs, ils sont compris entre 5 et 30 s,
- les temps de récupération  $t_{10}$  varient d'un facteur 4 en fonction des détecteurs, ils sont compris entre 25 et 110 s.

Pour comparatif, les exigences de performances de la norme NF EN 45544<sup>5</sup> sont  $t_{50} < 60$  s et  $t_{10} < 300$  s.

---

<sup>5</sup> Atmosphères des lieux de travail - Appareillage électrique utilisé pour la détection directe des vapeurs et gaz toxiques et le mesurage direct de leur concentration

## 8.4 INFLUENCE DU DEBIT

L'appareil a été 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 détecteur 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 Figure 7.

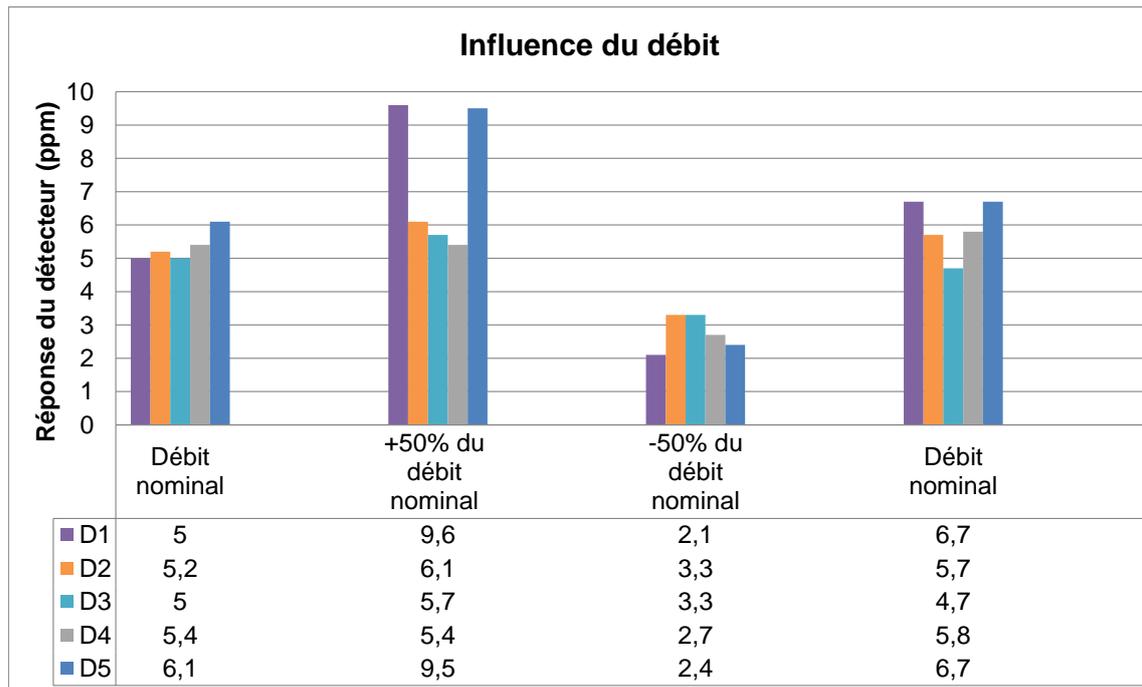


Figure 7 : Résultats des essais « influence du débit »

Les résultats montrent que l'ensemble des détecteurs sont influencés par le débit utilisé lors d'une exposition via la coiffe de calibrage :

- 2 détecteurs sur 5 (D1 et D5) sont influencés par un débit plus important, des surestimations de la concentration supérieures à 40% sont observées,
- tous les détecteurs sont influencés par un débit plus faible, des sous-estimations de la concentration supérieures à 50% sont observées.

**La variation du débit dans la coiffe de calibrage modifie les conditions d'exposition au niveau des éléments sensibles (membranes, capillaires), ce qui biaise les résultats pour D1 et D5 pour un débit plus important et pour l'ensemble des détecteurs pour un débit plus faible.**

**Le débit appliqué associé à la coiffe de calibrage fournie par les fabricants joue un rôle important sur la réponse des détecteurs.**

**Ces résultats confirment l'importance de respecter les consignes du constructeur pour le calibrage des détecteurs. Des écarts significatifs de performances peuvent donc être observés si la procédure de calibrage ne correspond pas aux conditions d'utilisation du détecteur (utilisation en mode « diffusion passive » en opposition à la calibration en mode « dynamique »).**

## 8.5 COURBE DE REPONSE

Le détecteur a été exposé à l'air ambiant puis à des concentrations croissantes (2, 4, 6 et 8 ppm<sub>v</sub>) puis décroissantes (6, 4 et 2 ppm<sub>v</sub>) de HF.

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

Note : La cellule D5 a été remplacée avant cet essai suite à l'impossibilité de réaliser le calibrage.

Les courbes des essais sont présentées par détecteur en ANNEXE E.

Le Tableau 9 présente les résultats comparés aux spécifications des constructeurs

Appareil	Spécification du constructeur	Résultat
D1	Précision $\pm 5\%$	Réponse non linéaire La réponse augmente à chaque exposition au gaz d'essai : L'écart de réponse est de -800% à +10% relatif (<1,7 ppm) <b>Non conforme aux spécifications constructeur</b>
D2	-	Réponse non linéaire La réponse augmente à chaque exposition au gaz d'essai : L'écart de réponse est de -100% à +12% relatif (< 1 ppm) <b>Pas de données constructeur</b>
D3	linéarité < 5%PE* (=0,5ppm <sub>v</sub> )	Réponse linéaire (écart de linéarité < 0,4 ppm ou 16%) L'écart de réponse est de -40% à -4% relatif (< 0,9 ppm) <b>Linéarité conforme aux spécifications constructeur</b>
D4	linéarité 10%PE* (=1ppm <sub>v</sub> ) répétabilité 10%PE* (=1ppm <sub>v</sub> )	Réponse non linéaire La réponse augmente à chaque exposition au gaz d'essai : L'écart de réponse est de -100% à +16% relatif (< 1,7ppm) <b>Non conforme aux spécifications constructeur</b>
D5	Précision < $\pm 1$ ppm ou < $\pm 20\%$ seuil de détection 0,5 ppm <sub>v</sub>	Réponse linéaire (écart de linéarité <0,2 ppm ou 4% relatif) L'écart de réponse est inférieur à 5% relatif ( $\pm 0,1$ ppm) <b>CONFORME aux spécifications constructeur</b>

Tableau 9 : Résultat de l'essai courbe de réponse

Pour les détecteurs D1, D2 et D4, les résultats des essais réalisés montrent que plus les détecteurs sont exposés au gaz d'essai, plus leur réponse augmente : leur réponse n'est pas linéaire et les écarts de réponse peuvent être importants.

Les réponses des appareils D1 et D4 sont non conforme aux spécifications des constructeurs.

Les réponses des détecteurs D3 et D5 (cellule neuve) sont linéaires et conforme aux spécifications des constructeurs

L'appareil D5 présente également une réponse juste (écart de mesure inférieur à 5% relatif) et en accord avec les données du constructeur.

## 8.6 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Le schéma du banc d'essais pour les essais température est représenté Figure 8. Les essais ont été réalisés pour les températures de -10, 5, 35 et 50°C.

Du fait de la configuration de l'essai (détecteurs dans une enceinte, elle-même dans une enceinte climatique), le calibrage n'a pas été réalisable chaque jour d'essai. Le déroulement de l'essai a été le suivant :

- vérification de la réponse des détecteurs à 20°C (valeur de référence),
- purge de la ligne de gaz,
- stabilisation des détecteurs à la température de l'essai,
- exposition au gaz d'essai (HF à la concentration de 5 ppm<sub>v</sub>) à la température souhaitée.

Au regard des temps de stabilisation, un seul point de température a été réalisé par jour. Les expositions au gaz d'essai de référence ont été de 5 minutes pour chaque palier de température.

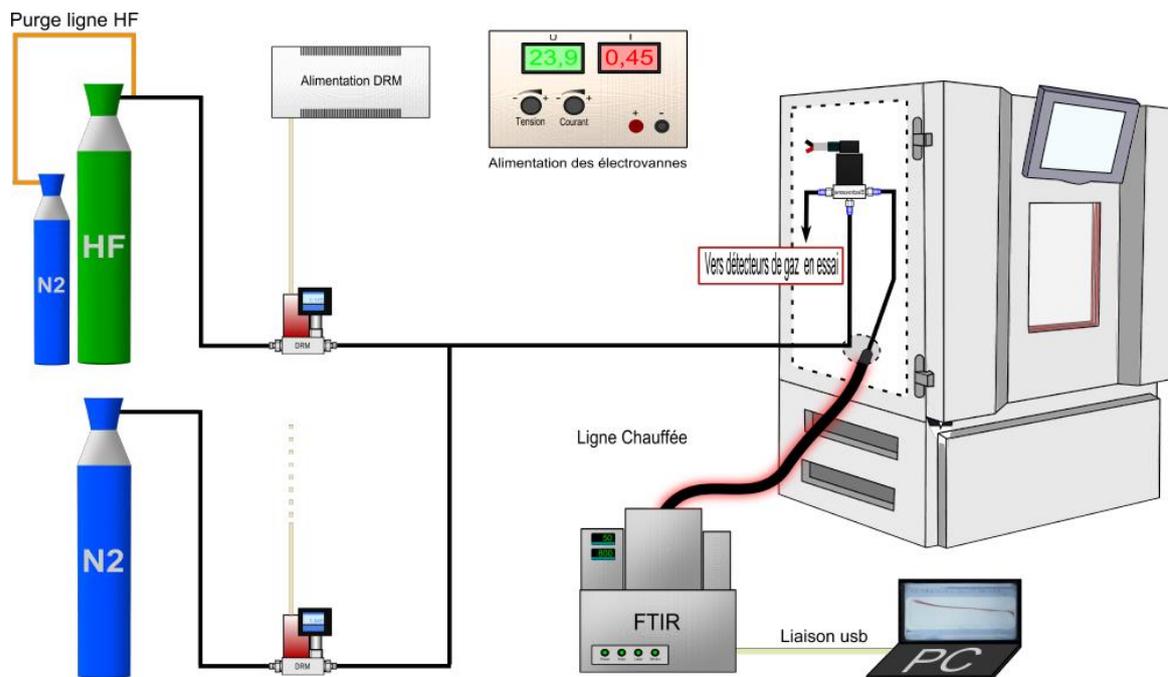


Figure 8 : Schéma du montage pour l'essai température

Les résultats des essais sont présentés dans le Tableau 10.

Température (°C)	Mesure IRTF (ppm <sub>v</sub> )	Détecteur D1	Détecteur D2	Détecteur D3	Détecteur D4	Détecteur D5
Référence	4,9	3,6	3,9	3,7	2,6	3,4
-10,1	5,0	2,8	5,4	1,3	3,6	4,2
Référence	4,7	5,3	4,5	4,1	3,5	3,8
4,9	4,9	3,9	4,8	2,7	3,6	4,3
Référence	4,9	5,9	4,5	4,4	4,2	3,7
34,8	4,9	3,2	3,6	4,6	2,9	2,3
Référence	5,0	/	4,1	/	/	3,8
50,0	5,0	/	4,4	/	/	1,3

Tableau 10 : Influence de la température

Chaque résultat doit être comparé à la valeur de référence à 20°C. Les valeurs reprises dans le Tableau 10 sont les valeurs après 5 minutes d'exposition au gaz de référence.

Les résultats des essais réalisés mettent en évidence que :

- Tous les détecteurs sont significativement influencés à -10°C, ils sous-estiment (D1 et D3) ou surestiment (D2, D4 et D5) la concentration de plus de 20 % par rapport à la référence à 20°C (valeurs après 5 minutes d'exposition),
- 3 détecteurs sont significativement influencés à 5°C (D1, D2 et D3), avec des sous ou surestimations supérieures à 20% par rapport à la référence à 20°C,
- 3 détecteurs sont significativement influencés à 35°C (D1, D4 et D5), ils sous-estiment les concentrations de plus de 30%, par rapport à la référence à 20°C,
- les deux détecteurs D2 et D5 sont significativement influencés à 50°C, D2 surestime de 20% et D5 sous-estime de 66%, par rapport à la référence à 20°C.

**Ces résultats sont à prendre avec précautions car il n'est pas possible de garantir que le détecteur ne s'est pas désensibilisé du fait de la durée de stabilisation des conditions de température requises pour les essais (plusieurs heures).**

## 8.7 INFLUENCE DE L'HUMIDITE

Le schéma du banc d'essai pour les essais humidité est représenté Figure 9. Les essais ont été réalisés pour des humidités de 0, 50 et 90 % HR à 20 °C et de 80 % HR à 35 °C.

Du fait de la configuration de l'essai (détecteurs dans une enceinte, elle-même dans une enceinte climatique), le calibrage n'a pas été réalisable chaque jour d'essai.

Les différentes séquences de l'essai ont été les suivantes :

- vérification de la réponse des détecteurs effectuée à 20°C en gaz sec (valeur de référence),
- purge de la ligne de gaz,
- stabilisation de l'enceinte climatique et de l'enceinte d'essai à la température et à l'humidité de l'essai,
- humidification du gaz d'essai à la valeur souhaitée (vérification de la concentration et de l'humidité réalisée avec l'analyseur),

- une fois les paramètres d'essais atteints et stables, exposition des détecteurs au gaz d'essai humidifié.

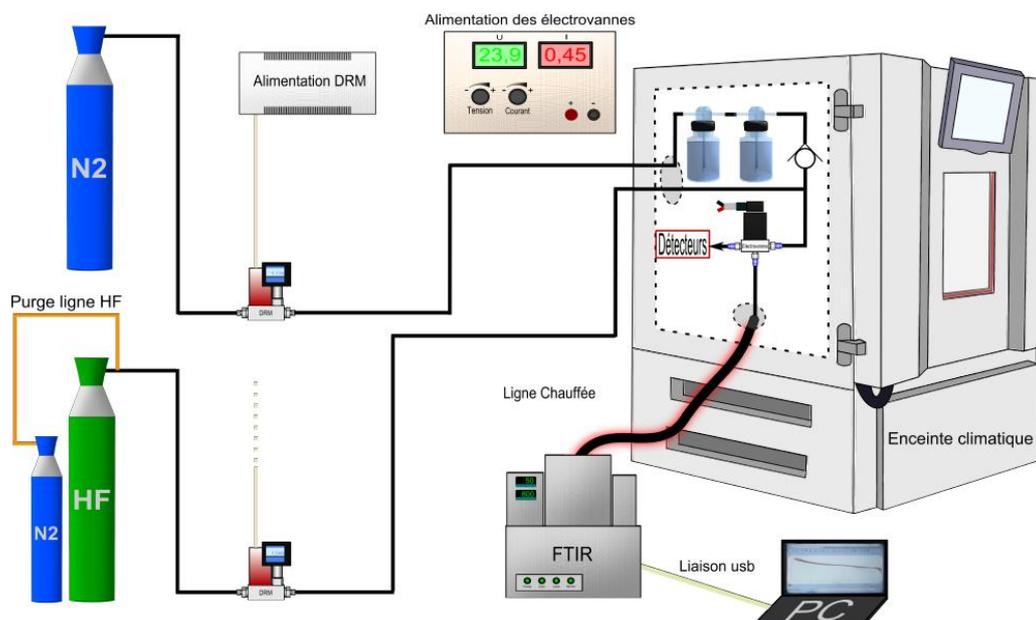


Figure 9 : Schéma du montage pour l'essai humidité

Les résultats des essais sont présentés Tableau 11. Les expositions au gaz d'essai de référence ont été de 5 minutes pour chaque palier de température et humidité. Les courbes des essais sont présentées en ANNEXE F.

Température (°C)	Humidité %HR	Mesure IRTF (ppm <sub>v</sub> )	Détecteur D1	Détecteur D2	Détecteur D3	Détecteur D4	Détecteur D5
<b>Référence</b>		5	4,2	4,3	4,1	3,9	4,3
<b>20</b>	<b>0</b>	5,1	5,1	4,9	4,2	3,7	4,3
<b>Référence</b>		4,7	4,9	4,4	4,1	3,2	4,1
<b>20</b>	<b>47</b>	4,8	4,7	4,4	2,6	3,3	4,6
<b>Référence</b>		5	5,5	4,7	4,5	3,8	4,2
<b>20</b>	<b>80</b>	4,5	0,4	0,7	0	3,1	0,8
<b>Référence</b>		4,7	5,6	5,0	4,4	3,4	4,3
<b>35</b>	<b>83</b>	3,6	1,1	2,6	0	0,6	0,6

Tableau 11 : Influence de l'humidité

Chaque résultat doit être comparé à la valeur de référence à 20°C et à 0% HR. Les résultats des essais mettent en évidence que :

- Le détecteur D3 est significativement influencé (réponse diminuée de 35 %) à 20°C à 50%HR,
- tous les détecteurs se désensibilisent à 20°C et 80% HR (variations de 20 à 100%),
- tous les détecteurs se désensibilisent à 35°C et 83% HR (variations de 50 à 100%).

De plus, les temps de déclenchement des alarmes sont significativement allongés pour l'ensemble des détecteurs pour des humidités relatives supérieures à 80% (à 20°C et 35°C).

Le temps de réponse de D3 est impacté dès l'essai à 20°C et 50% HR.

**De manière générale, la condensation au niveau des membranes des cellules des détecteurs électrochimiques est un phénomène connu. Celle-ci peut causer une perte de sensibilité et/ou une augmentation des temps de réponse jusqu'à ce que l'eau s'évapore. Le film liquide formé sur la surface des membranes peut en effet engendrer une inhibition temporaire de la réponse, la sensibilité étant ensuite recouvrée après évaporation du film. Pendant cette période, les performances des détecteurs peuvent donc être altérées (non déclenchement des alarmes quand la concentration dépasse les seuils).**

Ces résultats sont donc à prendre avec précautions car ils sont représentatifs d'essais sur les détecteurs avec leur coiffe associée. De plus, la modification brutale de l'humidité au niveau de la cellule lors de l'injection du gaz d'essais peut engendrer des biais temporaires significatifs sur la réponse du détecteur. Enfin, 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 de condensation et d'absorption notamment) et que le détecteur ne s'est pas désensibilisé du fait de la durée de stabilisation des conditions d'essais (plusieurs heures).

## 8.8 VERIFICATION DES DETECTEURS SUITE A L'ESSAI HUMIDITE

La réponse des détecteurs après 8 jours de repos dans l'air ambiant sans exposition au gaz de référence suite aux essais humidité a été suivie et est présentée en ANNEXE G.

La synthèse des résultats des essais est présentée dans le Tableau 12.

	Détecteur D1	Détecteur D2	Détecteur D3	Détecteur D4	Détecteur D5
Alarme 1	130 s	68 s	117 s	157 s	54 s
Alarme 2	241 s	282 s	547 s	884 s	116 s

Tableau 12: Synthèse des temps de déclenchement des alarmes  
- 8 jours sans exposition -

**Suite à l'essai humidité et après 8 jours sans exposition, le temps de déclenchement des alarmes est augmenté par rapport aux temps obtenus lors des essais temps de réponse (Tableau 7). Cet accroissement peut être lié au fait que les cellules n'ont pas été sensibilisées depuis 8 jours, qu'elles ne se sont pas stabilisées suite à l'essai humidité ou qu'elles ne sont plus opérationnelles.**

Note : Suite à cet essai, la cellule D1 ne pouvant pas être calibrée conformément au protocole de préparation (Figure 3), celle-ci a été remplacée par une cellule neuve.

## 8.9 INFLUENCE DE L'EXPOSITION A D'AUTRES GAZ

Les détecteurs ont été soumis trois fois aux gaz listés dans le protocole et repris dans le Tableau 14.

Chaque gaz a été appliqué durant 5 minutes. Le temps de retour à zéro a été respecté entre chaque gaz. L'essai a été réalisé 3 fois.

Le Tableau 14 synthétise les réponses obtenues au bout de 5 minutes d'exposition aux différents gaz. Les réponses enregistrées lors des essais sont présentées en ANNEXE H.

Les données des fabricants à notre disposition sont présentées dans le Tableau 13.

Concentration (ppmv)	Détecteur D1	Détecteur D2	Détecteur D3		Détecteur D4	Détecteur D5	
			Gaz d'essai	Lecture		Gaz d'essai	Lecture
HCl	Pas de données disponibles	Pas de données disponibles	5	3,3	Pas de données disponibles	/	/
H <sub>2</sub> S			10	0,0		30	2
Cl <sub>2</sub>			1	0,7		5	22
SO <sub>2</sub>			20	5,5		20	21
NO <sub>2</sub>			10	6,0		30	0,8
NO			20	13		20	5
CH <sub>3</sub> SH			/	/			

Tableau 13: Synthèse des données des fabricants – Interférents

**Les détecteurs de HF ne sont pas sélectifs et peuvent donc réagir à d'autres gaz présents dans l'air avec des sensibilités variables en fonction des détecteurs.**

**Trois constructeurs sur cinq n'indiquent pas, dans leur notices, de données concernant les interférents.**

**Pour les fabricants dont les données sont disponibles, les valeurs obtenues lors des essais sont conformes ou inférieures aux valeurs annoncées par les fabricants (pour des cellules neuves).**

Concentration (ppm <sub>v</sub> ) après 5 minutes d'exposition																
Gaz	Conc. (ppm)	Détecteur D1			Détecteur D2			Détecteur D3			Détecteur D4			Détecteur D5		
		Cycle			Cycle			Cycle			Cycle			Cycle		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
HF	5	5,9	5,8	6,1	5	4,8	4,7	4,2	3,5	3,9	5,4	4,9	4,8	4,8	4,3	4,1
HCl	10	8	8,6	9,2	4,7	4,6	4,5	6,4	5,7	6,3	5,3	5,2	4,7	4,8	4,3	4,5
H <sub>2</sub> S	10	7,7 max <sup>(1)</sup>	10 <sup>(2)</sup>	10 <sup>(2)</sup>	0 <sup>(1)</sup>	0,5	0,2	0	0	0	2,2 <sup>(1)</sup>	3,0	3,4	0	0	0
Cl <sub>2</sub>	10	0	10 <sup>(2)</sup>	10 <sup>(2)</sup>	0	<sup>(1)</sup> et <sup>(2)</sup>	<sup>(1)</sup> et <sup>(2)</sup>	0	2,0max	5,9max	1,9 <sup>(1)</sup>	1,8 <sup>(1)</sup>	1,8 <sup>(1)</sup>	8,0max <sup>(1)</sup>	9,3max <sup>(1)</sup>	9,7max <sup>(1)</sup>
SO <sub>2</sub>	25	10 <sup>(2)</sup>	10 <sup>(2)</sup>	10 <sup>(2)</sup>	0,3 <sup>(3)</sup>	0 <sup>(3)</sup>	0,6	0	0	3,6	<sup>(2)</sup>	<sup>(2)</sup>	<sup>(2)</sup>	15,7 <sup>(2)</sup>	16,3 <sup>(2)</sup>	17,4 <sup>(2)</sup>
NO <sub>2</sub>	25	10 <sup>(2)</sup>	10 <sup>(2)</sup>	10 <sup>(2)</sup>	5,2	<sup>(2)</sup>	<sup>(2)</sup>	0	0	0	5,7max <sup>(1)</sup>	4,7max <sup>(1)</sup>	5,1	0,1	0,1	0,1
NO	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0
CH <sub>3</sub> SH	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Remarques		Pas de données constructeur			Pas de données constructeur			Conforme aux données constructeur			Pas de données constructeur			Conforme aux données constructeur		
								Mesure inférieure aux données constructeur						Mesure inférieure aux données constructeur		

(1) Réponse positive au cours de l'essai – cf. courbes ANNEXE H.

(2) Butée d'échelle

(3) Dérive négative pendant l'essai – cf. courbes ANNEXE H.

Tableau 14 : Essais d'exposition à d'autres gaz

## 8.10 INFLUENCE D'UNE FAIBLE HYGROMETRIE SUR 15 JOURS

Suite à l'essai précédent (exposition à d'autres gaz), les détecteurs ont été exposés à l'air ambiant pendant 10 jours.

Suite à cette période, les capteurs se sont endormis et une exposition au gaz d'essai a dû être réalisée avant l'essai (phase de sensibilisation avant essai).

Après un calibrage, les détecteurs ont été exposés au gaz d'essai lors de la vérification initiale.

Les détecteurs ont ensuite fonctionné en continu pendant 15 jours dans une ambiance à 23°C et à une humidité relative de 28 % HR.

Un mesurage a été effectué après cette exposition à faible hygrométrie.

Les résultats des différentes phases de cet essai sont repris en ANNEXE I.

Une synthèse des temps de déclenchement des alarmes est présentée dans le Tableau 15.

Temps de déclenchement des alarmes		Détecteur D1	Détecteur D2	Détecteur D3	Détecteur D4	Détecteur D5
<b>Alarme 1</b>	Sensibilisation	115 s	60 s	45 s	100 s	30 s
	Vérification initiale	8 s	10 s	25 s	20 s	8 s
	<b>Après 15 jours à faible hygrométrie</b>	<b>192 s</b>	<b>60 s</b>	<b>190 s</b>	<b>95 s</b>	<b>20 s</b>
<b>Alarme 2</b>	Sensibilisation	445 s	340 s	225 s	435 s	110 s
	Vérification initiale	75 s	10 s	115 s	75 s	20 s
	<b>Après 15 jours à faible hygrométrie</b>	<b>590 s</b>	<b>215 s</b>	<b>615 s</b>	<b>190 s</b>	<b>50 s</b>

Tableau 15: Synthèse des temps de déclenchement des alarmes  
- Essai faible hygrométrie -

Ces résultats mettent en avant les points suivants :

- Après 10 jours sans exposition au gaz de référence (suite à l'essai « exposition autre gaz »), les détecteurs se sont significativement endormis : les temps de déclenchement des alarmes sont augmentés d'un facteur 2 à 34.
- Une fois sensibilisés et calibrés au gaz de référence, les détecteurs ont recouvré leurs performances en termes de temps de déclenchement des alarmes : ceux-ci sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés lors de l'essai temps de déclenchement des alarmes présentés au §8.2.
- Après 15 jours à faible hygrométrie, les temps de déclenchement des alarmes sont augmentés d'un facteur 2,5 à 24.
- Excepté pour l'appareil D5, la réponse des appareils est diminuée de l'ordre de 20% pour les appareils D2 et D4, et de l'ordre de 70% pour les appareils D1 et D3, après 5 minutes d'exposition au gaz d'essai.

**Les essais ne permettent pas de discriminer l'effet de la faible hygrométrie par rapport à l'effet d'une période sans exposition d'une durée équivalente.**

Les spécifications de l'essai sont dans les spécifications d'utilisation des appareils préconisés par les constructeurs, ces derniers ne précisant pas d'influence particulière sur la réponse ou le temps de réponse des appareils.

## 8.11 UTILISATION PROLONGEE SOUS GAZ DE REFERENCE

Le détecteur a fonctionné pendant 3 jours à raison de 8 heures par jour sous gaz d'essai de référence. Entre chaque jour d'essai, le détecteur a fonctionné dans l'air ambiant. Les réponses des détecteurs sont présentées en ANNEXE J.

La synthèse des réponses des détecteurs au terme de l'essai est présentée dans le Tableau 16 :

Réponse (ppm <sub>v</sub> ) après 8h d'exposition	Détecteur D1	Détecteur D2	Détecteur D3	Détecteur D4	Détecteur D5
1er jour	>10	6	7,5	7,2	2,4
2eme jour	>10	5,7	6,8	6,8	1,8
3eme jour	>10	5	6	5,7	0,9

Tableau 16 : Utilisation prolongée sous gaz de référence  
– Réponse après 8 h d'exposition

**La sensibilité des détecteurs diminue chaque jour d'essai.**

**Les détecteurs D2, D3, D4 permettent de suivre une concentration de HF sur plusieurs heures. Les réponses sont stables.**

**Le détecteur D1 ne se stabilise pas et sa réponse est nettement supérieure à la concentration à laquelle il est exposé.**

**La réponse du détecteur D5 chute pour chaque jour d'essai au bout de 10 minutes environ. Le fabricant préconise ce type de détecteur pour la détection de fuites de HF et évoque une saturation liée de fortes concentrations (%Vol). Ce test montre qu'il n'est pas adapté à un suivi en continu d'une concentration de 10 ppm.**

## 8.12 DERIVE A LONG TERME ET ENDORMISSEMENT

L'essai de dérive à long a été réalisé en parallèle des essais métrologiques sur une seconde série d'appareils de mêmes marques et de mêmes types. Ces appareils « long terme » ont été soumis avant cet essai à l'essai de stockage hors tension et à l'exposition au gaz de référence (10 fois) avant d'être calibré, comme précisé au paragraphe 7.3.

Les détecteurs, après calibrage et vérification initiale à l'aide du gaz d'essai de référence, ont fonctionné en continu dans l'air ambiant du laboratoire durant 4 mois. A l'issue des 4 mois la réponse des appareils au gaz d'essai de référence est enregistrée.

Les réponses des détecteurs sont présentées en ANNEXE K.

Le Tableau 17 reprend les valeurs des réponses après 5 minutes d'exposition au gaz de référence lors de la vérification initiale et après 4 mois d'exposition à l'air ambiant :

Les temps de déclenchement des alarmes sont reprises dans le Tableau 18.

Réponse après 5 min d'exposition au gaz d'essai de référence	Détecteur D1	Détecteur D2	Détecteur D3	Détecteur D4	Détecteur D5
<b>Vérification initiale</b>	5,8 ppm <sub>v</sub>	4,9 ppm <sub>v</sub>	5,2 ppm <sub>v</sub>	5,4 ppm <sub>v</sub>	5,8 ppm <sub>v</sub>
<b>Après 4 mois</b>	<b>2,0 ppm<sub>v</sub></b>	<b>4,4 ppm<sub>v</sub></b>	<b>2,1 ppm<sub>v</sub></b>	<b>3,9 ppm<sub>v</sub></b>	<b>4,5 ppm<sub>v</sub></b>

Tableau 17: Synthèse des réponses après 5 minutes d'exposition - Essai long terme –

Temps de déclenchement des alarmes		Détecteur D1	Détecteur D2	Détecteur D3	Détecteur D4	Détecteur D5
<b>Alarme 1</b> (1 ppm <sub>v</sub> )	<b>Vérification initiale</b>	20 s	7 s	5 s	20 s	10 s
	<b>Après 4 mois</b>	<b>102 s</b>	<b>15 s</b>	<b>40 s</b>	<b>57 s</b>	<b>66 s</b>
<b>Alarme 2</b> (3 ppm <sub>v</sub> )	<b>Vérification initiale</b>	60 s	51 s	51 s	51 s	31 s
	<b>Après 4 mois</b>	<b>875 s</b> (14min35s)	<b>101 s</b>	<b>1140 s</b> (19min)	<b>155 s</b>	<b>143 s</b>

Tableau 18: Synthèse des temps de déclenchement des alarmes - Essai long terme –

Les résultats des essais montrent que :

- Les détecteurs « long terme » ont des temps de réponse initiaux globalement comparables à ceux des détecteurs utilisés pour les autres essais (cf. résultats des essais temps de réponse).
- Après 4 mois sans exposition au gaz, les détecteurs se sont désensibilisés par rapport à la valeur de référence mesurée lors de la vérification initiale et les temps de déclenchement des alarmes sont allongés, très significativement pour l'alarme 2. Ces essais illustrent le phénomène d'endormissement et de désensibilisation constatés lors des essais « faible hygrométrie » et « vérification suite à l'essai humidité ».
- Il n'est pas possible d'attribuer la dégradation des performances au seul phénomène de désensibilisation, d'autant plus que la dérive/désensibilisation des détecteurs, après 4 mois sans exposition au gaz de référence, est du même ordre que ce qui a été observé lors de leur première exposition au gaz de référence (phase de sensibilisation, cf. §7.3.2 et §7.3.3).

**Ces essais confirment l'importance d'exposer les détecteurs au gaz de référence très régulièrement afin qu'ils ne perdent pas en sensibilité.**

**A l'effet de la coiffe près, les temps de déclenchement des alarmes tels que ceux présentés dans le Tableau 18 après 4 mois d'essai sont plus représentatifs d'une situation réelle que ceux définis lors des essais métrologiques « temps de réponse » pour lesquels les détecteurs ont été favorablement conditionnés.**

## 8.13 FORTE TENEUR

Les détecteurs ont été sensibilisés, vérifiés et calibrés avec le gaz de référence (5 ppm<sub>v</sub>). Le lendemain, les détecteurs ont été exposés à une concentration de 30 ppm<sub>v</sub> de HF. Suite aux essais, la réponse des détecteurs au gaz de référence a été vérifiée.

**Note** : La vérification initiale a mis en évidence que le détecteur D3 ne pouvait plus être calibré. Sa réponse finale après vérification initiale était de l'ordre de 3 ppm<sub>v</sub>. L'essai a néanmoins été réalisé avec la cellule à disposition (aucune cellule de rechange disponible).

Du fait d'un dysfonctionnement, la cellule du détecteur D4 a été remplacée avant cet essai. Les résultats donnés correspondent donc à une cellule neuve.

Les courbes des essais sont présentées en ANNEXE L.

Les résultats des essais mettent en évidence que :

- L'alarme 1 (1 ppm<sub>v</sub>) s'est déclenchée en moins de 16 s pour les détecteurs D1, D2, D4 et D5. Le temps de déclenchement pour D3, de l'ordre de 40 s, est difficilement interprétable du fait de l'impossibilité de le calibrer avant essai.
- L'alarme 2 (3 ppm<sub>v</sub>) s'est déclenchée en moins de 20 s pour les détecteurs D1, D2, D4 et D5. Le temps de déclenchement pour D3, de l'ordre de 80 s, est difficilement interprétable du fait de l'impossibilité de le calibrer avant essai.
- Les temps de déclenchement des alarmes pour D1, D2, D4 et D5 sont nettement plus faibles que ceux observés lors de l'essai temps de réponse. Le Tableau 19 reprend les valeurs moyennes de déclenchement des alarmes de l'essai « temps de réponse » (exposition à 5 ppm<sub>v</sub>) et de l'essai « forte teneur » (exposition à 30 ppm<sub>v</sub>). Malgré le fait que le détecteur D3 n'a pas pu être calibré, son temps de déclenchement de l'alarme 2 pour 30 ppm<sub>v</sub> est tout de même inférieur à celui observé pour 5 ppm<sub>v</sub>.
- La comparaison de ces résultats doit également intégrer le fait que les cellules des détecteurs exposés à « forte teneur » ont déjà subi de multiples expositions au HF, alors que les essais « temps de réponse » ont été réalisés avec des cellules neuves. Pour rappel, les cellules D1, D2, D4 et D5 ont été remplacées durant la campagne à des étapes différentes du protocole, D3 n'a jamais été remplacée.
- La vérification suite aux essais « forte teneur » (Tableau 20) montre que D1, D2 et D3 sont impactés par l'essai, à savoir que leur durée de déclenchement de l'alarme 2 est significativement augmentée. D4 est peu influencé et D5 non influencé par l'essai.

Temps de déclenchement des alarmes	Détecteur D1		Détecteur D2		Détecteur D3		Détecteur D4		Détecteur D5	
	5 ppm*	30 ppm								
Alarme 1 (1 ppm <sub>v</sub> )	26 s	16 s	8 s	13 s	21 s	36 s	27 s	4 s	23 s	6 s
Alarme 2 (3 ppm <sub>v</sub> )	81 s	21 s	48 s	17 s	101 s	80 s	51 s	6 s	54 s	7 s

\*Données des essais temps de réponse

Tableau 19 : Temps de déclenchement des alarmes – Forte teneur (30 ppm<sub>v</sub>)

	Détecteur D1	Détecteur D2	Détecteur D3	Détecteur D4	Détecteur D5
<b>Temps de déclenchement de l'alarme 2</b>					
<b>Vérification initiale</b>	112 s	88 s	270 s	19 s	36 s
<b>Vérification après essai</b>	256 s	150 s	>300 s	55 s	38 s
<b>Réponse à 5 ppm<sub>v</sub> HF après 5 minutes d'exposition</b>					
<b>Vérification après essai</b>	3,2 ppm <sub>v</sub>	4,9 ppm <sub>v</sub>	2,0 ppm <sub>v</sub>	5,6 ppm <sub>v</sub>	7,9 ppm <sub>v</sub>

Tableau 20 : Vérifications avant et après essai forte teneur (30 ppm<sub>v</sub>)

La forte exposition permet d'obtenir des temps de déclenchement des alarmes satisfaisants (moins de 21 s pour l'alarme 2 pour l'ensemble des appareils en état de fonctionnement). En cas de forte exposition à du HF, il est néanmoins nécessaire de déclencher une vérification et un éventuel calibrage.

#### 8.14 TEMPS DE REPONSE EN DIFFUSION (SANS COIFFE DE CALIBRAGE)

Au regard des premières observations, des essais complémentaires au protocole ont été initiés par l'INERIS afin d'évaluer l'impact des coiffes de calibrage et de leur débit associé sur la réponse des détecteurs. Un banc spécifique a été développé et validé afin de permettre l'exposition, en diffusion, des détecteurs au fluorure d'hydrogène.

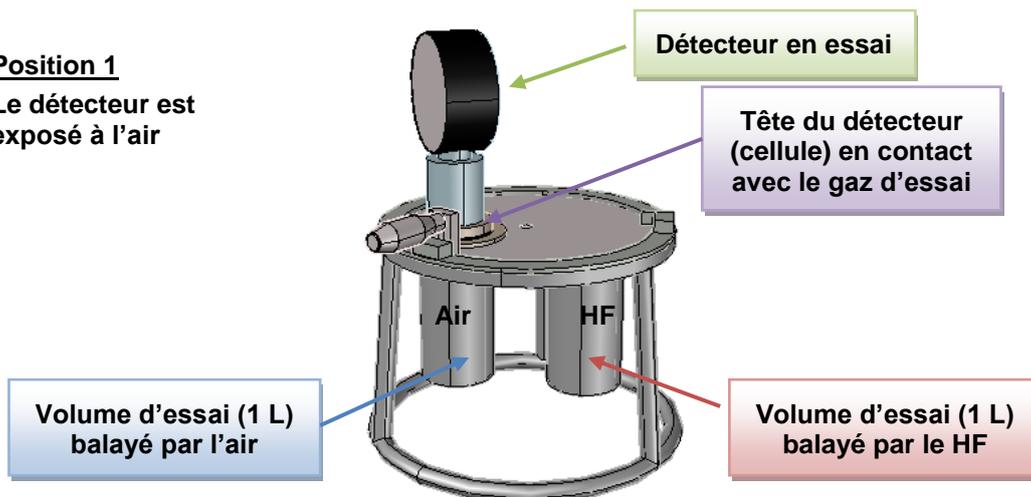
Suite aux essais préliminaires réalisés par le laboratoire (adsorption significative du fluorure d'hydrogène sur les matériaux des détecteurs eux-mêmes), il a été mis en évidence qu'il n'est pas possible d'exposer intégralement les détecteurs (tête de détection et boîtier) au gaz de référence. Aussi, afin de minimiser l'impact des phénomènes d'adsorption sur les matériaux des détecteurs, le banc d'essai a été développé de manière à n'exposer que la face de la tête de détection où se trouve la cellule des détecteurs.

Du fait de leur conception et des possibilités offertes par le banc d'essais, seuls 4 détecteurs sur 5 (D1 à D4) ont été testés sur le banc d'essais.

Le schéma du banc d'essai diffusion est présenté sur la Figure 10 :

### Position 1

Le détecteur est exposé à l'air



### Position 2

Le détecteur est exposé au gaz d'essai (HF) à la concentration souhaitée

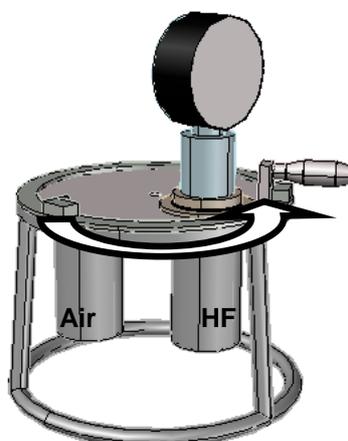


Figure 10 : Banc d'essai diffusion

Le mode opératoire mis en œuvre lors des essais est le suivant :

- Le détecteur de gaz est placé sur le banc d'essai en position 1,
- Le premier volume d'essai, dont le volume est d'environ 1 L, est balayé par un faible débit d'air,
- Le second volume est balayé par un débit d'azote, afin de le sécher au maximum, puis par un faible débit de HF à la concentration du gaz d'essai souhaitée,
- La stabilité et de la justesse de la concentration de HF dans le volume d'essai est vérifié à l'aide de l'analyseur IRTF,
- Lorsque la concentration de HF est atteinte au débit d'entretien souhaité, le détecteur est déplacé de la position 1 à la position 2.

*Les appareils utilisés pour les essais en diffusion sont ceux qui ont subi l'essai de dérive à long terme.*

### 8.14.1 TEMPS DE REPONSE EN DIFFUSION (SANS COIFFE DE CALIBRAGE) – ESSAIS A 5 PPM<sub>v</sub>

Les courbes des essais pour une exposition à 5 ppm<sub>v</sub> de HF sont présentées en ANNEXE M. La synthèse des résultats des essais pour une exposition à 5 ppm<sub>v</sub> de HF est présentée sur Tableau 21.

		Détecteur D1	Détecteur D2	Détecteur D3	Détecteur D4
<b>Alarme 1 (1 ppm<sub>v</sub>)</b>	Référence avec coiffe de calibrage	10 s	5 s	5 s	15 s
	Réponse en diffusion	Non atteinte	Non atteinte	10 s	Non atteinte
<b>Alarme 2 (3 ppm<sub>v</sub>)</b>	Référence avec coiffe de calibrage	50 s	25 s	70 s	50 s
	Réponse en diffusion	Non atteinte	Non atteinte	225 s	Non atteinte
<b>Réponse après <u>5 minutes</u> d'exposition</b>		<b>0,3 ppm<sub>v</sub></b>	<b>0,7 ppm<sub>v</sub></b>	<b>3,5 ppm<sub>v</sub></b>	<b>0,0 ppm<sub>v</sub></b>
<b>Réponse après <u>25 minutes</u> d'exposition</b>		<b>2,5 ppm<sub>v</sub></b>	<b>1,2 ppm<sub>v</sub></b>	<b>7,7 ppm<sub>v</sub></b>	<b>0,5 ppm<sub>v</sub></b>

Tableau 21 : Synthèse des temps de réponse observés en diffusion pour une exposition à 5 ppm<sub>v</sub> de HF

Les résultats des essais montrent que :

- La réponse des détecteurs exposés en diffusion est beaucoup plus lente que lorsque le gaz est appliqué via la coiffe d'étalonnage. Ainsi, après sensibilisation et calibrage en dynamique (avec la coiffe de calibrage) :
  - La réponse des détecteurs exposés à 10 ppm<sub>v</sub> HF en diffusion est inférieure à 1 ppm après 5 min d'exposition pour 3 appareils sur 4. Après 25 minutes d'exposition, elle atteint 2,5 ppm soit 25% de la concentration réelle.
  - Les niveaux de l'alarme 1 réglée à 1ppm et de l'alarme 2 réglée à 3 ppm ne sont pas atteints en 5 minutes pour 3 appareils sur 4.
  - Seul le détecteur D3 donne une réponse de 3,5 ppm après 5 minutes d'exposition. Toutefois la réponse de ce détecteur ne se stabilise pas et indique une valeur de 8 ppm après 25 minutes d'exposition, valeur qui n'est toujours pas stabilisé. Cet appareil déclenche ses alarmes 1 et 2 en un temps 2 à 3 fois supérieur qu'en dynamique.

### 8.14.2 TEMPS DE REPONSE EN DIFFUSION (SANS COIFFE DE CALIBRAGE) – ESSAIS A 30 PPM<sub>v</sub>

Les courbes des essais pour une exposition à 30 ppm<sub>v</sub> de HF en diffusion sont présentées en ANNEXE N.

La synthèse des résultats des essais pour une exposition à 30 ppm<sub>v</sub> de HF est présentée au Tableau 22. Les résultats des essais « forte teneur » (essai à 30 ppm<sub>v</sub> HF avec coiffe de calibrage) sont repris dans le même tableau pour comparatif.

		Détecteur D1	Détecteur D2	Détecteur D3	Détecteur D4
<b>Alarme 1 (1 ppm<sub>v</sub>)</b>	Référence avec coiffe de calibrage (30 ppm <sub>v</sub> )	16 s	13 s	36 s	4 s
	Réponse en diffusion (30 ppm <sub>v</sub> )	4 s	24 s	2 s	78 s
<b>Alarme 2 (3 ppm<sub>v</sub>)</b>	Référence avec coiffe de calibrage (30 ppm <sub>v</sub> )	21 s	17 s	80 s	6 s
	Réponse en diffusion (30 ppm <sub>v</sub> )	80 s	121 s	3 s	158 s
<b>Réponse après 5 minutes d'exposition en diffusion</b>		<b>10 ppm<sub>v</sub></b>	<b>5,5 ppm<sub>v</sub></b>	<b>37 ppm<sub>v</sub></b>	<b>6,4 ppm<sub>v</sub></b>

Tableau 22 : Synthèse des temps de réponse observés en diffusion pour une exposition à 30 ppm<sub>v</sub> de HF

Les résultats des essais montrent que :

- Les détecteurs exposés à une concentration de 30 ppm HF en diffusion, après sensibilisation et calibrage (via leur coiffe), ont globalement des temps de réponse, que lors de l'essai de référence (essai « forte teneur » réalisé avec la coiffe de calibrage).
- Seul le détecteur D3 a montré un temps de déclenchement des alarmes 1 et 2 plus faible qu'en dynamique (cellules différentes néanmoins).
- Après 5 minutes d'exposition, 3 détecteurs sur 4 (D1, D2 et D4) n'ont pas atteint la valeur de concentration à laquelle ils ont été exposés. Le détecteur D3 s'est sensibilisé significativement dans le temps, sa réponse après 5 minutes d'exposition est supérieure à la valeur attendue.

**Les résultats des essais confirment que la variation des conditions d'exposition au niveau des éléments sensibles (membranes, capillaires) a un impact significatif sur la réponse des détecteurs. Le débit appliqué et la conception de la coiffe de calibrage jouent un rôle important sur leurs réponses. Tout comme pour les essais réalisés en dynamique, la concentration à laquelle le détecteur est exposé a un impact sur la réponse. Cet impact est néanmoins moins marqué que lors d'une exposition en dynamique.**

**Des écarts significatifs de performances peuvent donc être observés si la procédure de calibrage ne correspond pas aux conditions d'utilisation du détecteur (utilisation en mode « diffusion passive » en opposition à la calibration en mode « dynamique »).**

**Des sous-estimations de la concentration et des défauts de déclenchements d'alarmes peuvent notamment être observés en situation réelle si les conditions de calibrage ne sont pas adaptées.**

Les détecteurs évalués (D1 à D4) ne sont pas adaptés pour la détection de faibles concentrations (de l'ordre de la VLEP). Toutefois, en cas d'accident majeur, si les concentrations mesurées par les détecteurs sont très supérieures à l'échelle de mesure, ils pourront donner l'alarme en quelques secondes à trois minutes maximum, ce temps variant selon le niveau d'alarme choisi, le modèle d'appareils et le vieillissement de la cellule.

### 8.14.3 TEMPS DE REPONSE EN DIFFUSION - LONG TERME (1 MOIS) – EXPOSITION A 30 PPM<sub>v</sub>

Les détecteurs ont été calibrés en dynamique puis ont fonctionné en continu dans l'air ambiant du laboratoire pendant 1 mois. Ils ont ensuite été exposés à une « forte teneur » (30 ppm<sub>v</sub>) en diffusion. Les résultats des essais sont repris dans le Tableau 23 et ANNEXE P.

*Les cellules utilisées pour ces essais en diffusion sont les cellules qui ont été utilisées pour les essais « long terme ».*

		Détecteur D1	Détecteur D2	Détecteur D3	Détecteur D4
<b>Alarme 1 (1 ppm<sub>v</sub>)</b>	Référence avec coiffe de calibrage (5 ppm <sub>v</sub> )	19 s	3 s	100 s	14 s
	<b>Réponse en diffusion (30 ppm<sub>v</sub>) après 1 mois</b>	<b>2 s</b>	<b>3 s</b>	<b>9 s</b>	<b>54 s</b>
	Vérification après essai avec coiffe de calibrage (5 ppm <sub>v</sub> )	98 s	2 s	2 s	51 s
<b>Alarme 2 (3 ppm<sub>v</sub>)</b>	Référence avec coiffe de calibrage (5 ppm <sub>v</sub> )	70 s	25 s	Non atteinte	68 s
	<b>Réponse en diffusion (30 ppm<sub>v</sub>) après 1 mois</b>	<b>30 s</b>	<b>23 s</b>	<b>9 s</b>	<b>82 s</b>
	Vérification après essai avec coiffe de calibrage (5 ppm <sub>v</sub> )	Non atteinte	36 s	Non atteinte	129 s
<b>Réponse après 5 minutes d'exposition à 30 ppm<sub>v</sub> en diffusion</b>		10 ppm <sub>v</sub> (butée d'échelle)	7,3 ppm <sub>v</sub>	10 ppm <sub>v</sub> (butée d'échelle)	10 ppm <sub>v</sub> (butée d'échelle)

Tableau 23 : Temps de réponse observés en diffusion - Long terme - Forte teneur (30 ppm<sub>v</sub> de HF)

Les essais réalisés à des concentrations de l'ordre de 30 ppm<sub>v</sub>, après 1 mois sans exposition au gaz de référence et en diffusion, ont montré que les détecteurs sont peu affectés. Les temps de réponse observés sont du même ordre de grandeur que ceux observés sur du court terme.

## 8.15 IMPACT DU CALIBRAGE AVEC DU CHLORURE D'HYDROGENE (HCl)

Au regard des informations recueillies auprès des fabricants et des industriels, les détecteurs de HF sont souvent calibrés avec du HCl du fait de la grande complexité de mise en œuvre du HF sur le terrain (difficulté d'obtenir des bouteilles à la concentration souhaitée, adsorption du HF entraînant des temps de purges longs, toxicité plus élevée du HF que du HCl, ...).

Afin d'évaluer l'impact de ce calibrage sur le comportement et la réponse des détecteurs, les détecteurs (cellules « long terme ») ont été sensibilisés et calibrés avec du HCl à la concentration de 5 ppm<sub>v</sub> puis exposés à du HF à la concentration de 5 ppm<sub>v</sub>. Un facteur de réponse de 1 a été considéré entre le HF et le HCl lors du calibrage. Les courbes des essais sont présentées en ANNEXE O.

Les résultats observés lors des essais sont repris dans le Tableau 24 :

	Détecteur D1	Détecteur D2	Détecteur D3	Détecteur D4	Détecteur D5
<b>Réponse après calibrage à 5 ppm HCl</b>	4,6 ppm	2,5 ppm (non calibré)	0,9 ppm (non calibré pb logiciel)	4,8 ppm	4,9 ppm
<b>Réponse à 5 ppm<sub>v</sub> HF</b>	8,2 ppm	7,7 ppm	1,2 ppm	10,6 ppm	10,3 ppm
<b>Facteur de réponse HF/HCl</b>	<b>1,8</b>	<b>3,1</b>	<b>1,3</b>	<b>2,2</b>	<b>2,1</b>
<b>Temps de déclenchement des alarmes</b>					
<b>Alarme 1 (1 ppm<sub>v</sub>)</b>	25 s	5 s	200 s	10 s	30 s
<b>Alarme 2 (3 ppm<sub>v</sub>)</b>	70 s	35 s	Non atteint	32 s	70 s

Tableau 24 : Calibrage des détecteurs HF avec du HCl

Les résultats des essais montrent que les détecteurs préalablement sensibilisés et calibrés avec du HCl (en considérant un rapport 1/1 lors du calibrage entre le HF et le HCl), ont une réponse supérieure lorsqu'ils sont exposés au HF (facteurs 1 à 3 observés en fonction des détecteurs).

Les temps de déclenchement des alarmes sont du même ordre de grandeur (facteur 1 à 3) que ceux observés suite à sensibilisation et calibrage avec du HF (cf. Tableau 7 et Tableau 18 notamment) pour les détecteurs D1, D2, D4 et D5.

**Les résultats sur le détecteur D3 sont à prendre avec précaution** : le temps de déclenchement de l'alarme 1 très long (10 à 40 fois supérieur aux valeurs mesurées précédemment). Or, sa réponse est très faible et de plus cet appareil présentait un problème logiciel rendant le calibrage impossible.

**Les résultats des essais montrent qu'il est possible d'utiliser le gaz de substitution HCl pour le calibrage des détecteurs de HF. L'utilisation de HCl apparaît être une alternative raisonnable au regard des temps de réponse observés.**

**L'utilisateur devra être vigilant sur les concentrations de HCl utilisées (à valider avec le fabricant).**

## **9. CONCLUSIONS**

L'intérêt d'une évaluation métrologique est de vérifier le bon fonctionnement de détecteurs et notamment de certaines de leurs caractéristiques de performances. Cette évaluation a été réalisée selon un protocole et des conditions d'essais de laboratoire visant à se rapprocher autant que possible des conditions réelles d'utilisation des détecteurs.

Cette évaluation des détecteurs de HF a permis d'enrichir considérablement le peu de données disponibles sur leurs performances, notamment celles relatives à une exposition en diffusion passive (plus représentative de conditions réelles).

Les résultats de ces essais (cas des concentrations de 5 ppm<sub>v</sub> de HF) montrent que les détecteurs ne sont pas conformes à leurs spécifications attendues dans leurs conditions d'usage habituel. Notamment, les détecteurs se désensibilisent et doivent être « réveillés » pour assurer leur fonction. De plus, l'influence prépondérante de la coiffe de calibrage a été mise en évidence lors des essais. En effet, les détecteurs calibrés avec leurs coiffes de calibrage, ne permettent pas de fournir une indication de la concentration lorsqu'ils sont ensuite exposés en diffusion. Les spécifications des fabricants ne permettent donc pas aux utilisateurs de faire un choix éclairé de matériel.

De cette campagne, il apparaît donc que ces détecteurs ne sont pas en mesure de donner une alerte lors d'une exposition à des valeurs proches de la VLEP. Par contre, leurs réponses sont beaucoup plus rapides pour des concentrations plus importantes (de l'ordre de 10 fois supérieures à la VLEP et nettement supérieures à l'étendue de mesure). Leur utilisation dans le cadre des Installations Classées n'est donc pas à proscrire si une vérification périodique est assurée et si leur adéquation aux différents scénarios des sites sur lesquels ils seront mis en œuvre a été validée.

Face à la technologie électrochimique, les technologies laser ont fait leur apparition depuis quelques années et revendiquent d'excellentes performances pour le fluorure d'hydrogène. Une évaluation de ce type de détecteur permettrait de confirmer leur applicabilité.



## 10. 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** : Intervalle de temps requis entre la sollicitation et l'exécution de la mission/fonction de sécurité. Ce temps de réponse est inclus dans la cinétique de mise en œuvre d'une fonction de sécurité, cette dernière devant être en adéquation [significativement plus courte] avec la cinétique du phénomène qu'elle doit maîtriser.

Intervalle de temps entre le moment où une augmentation 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 finale.

**Temps de récupération** : 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.

**Durée de déclenchement des alarmes** : Le temps de déclenchement des alarmes est l'intervalle 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<sub>v</sub> (partie par million)** : concentration de gaz exprimée en volume telle que  $1 \text{ ppm}_v = 10^{-4} \% \text{ v/v}$ .

**Sensibilisation** : exposition au gaz de référence

**VLCT** : Valeurs Limites Court Terme : se rapportent à une durée de référence de 15 minutes.

**VME** : Valeurs sur 8 heures d'exposition ou valeurs Moyennes d'Exposition.

**Efficacité** : aptitude à remplir la fonction de sécurité pour laquelle elle a été choisie, dans son contexte d'utilisation et pendant une durée de fonctionnement.

## 11. ANNEXES

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nb pages</b>
Annexe A	Technologie électrochimique	1
Annexe B	Protocole d'essais	2
Annexe C	Descriptif des moyens expérimentaux et des méthodes analytiques	2
Annexe D	Courbes des essais temps de réponse	2
Annexe E	Courbes de réponse	2
Annexe F	Courbes des essais humidité	2
Annexe G	Courbes suite aux essais humidité	1
Annexe H	Réponse autres Gaz	8
Annexe I	Faible hygrométrie	2
Annexe J	Exposition longue durée	2
Annexe K	Courbes de l'essai long terme	2
Annexe L	Essais forte teneur	1
Annexe M	Essais diffusion 5 PPM <sub>v</sub>	2
Annexe N	Essais diffusion 30 PPM <sub>v</sub>	2
Annexe O	Calibrage au HCl	3
Annexe P	Essais long terme en diffusion	1

## ANNEXE A. TECHNOLOGIE ELECTROCHIMIQUE

La détection électrochimique repose sur le principe de la pile électrochimique. Le schéma de principe (cas d'une cellule à 3 électrodes) est présenté en Figure 11.

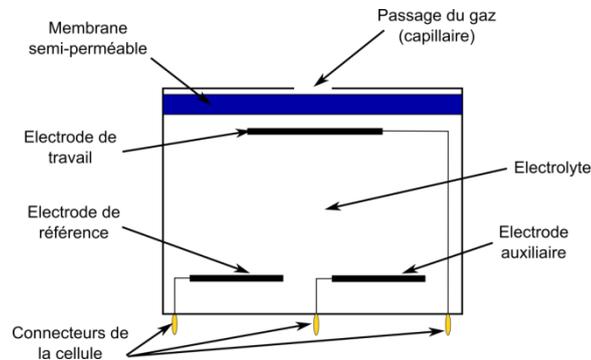


Figure 11 : Schéma de principe de la cellule électrochimique

Les cellules se composent généralement de 3 ou 4 éléments, chacun d'entre eux influant sur la sélectivité et la sensibilité finale du système :

- 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.
- 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 porosité de la membrane et le dimensionnement du capillaire permettent de contrôler la quantité de gaz atteignant les électrodes,
- l'électrolyte : il permet de faciliter la réaction et de transporter la charge ionique entre les électrodes (typiquement une solution acide ou saline). L'inclusion d'électrolytes aqueux dans les cellules électrochimiques fait que le détecteur peut-être sensible aux conditions environnementales (température et humidité),
- le filtre : son objectif est de filtrer les interférents en absorbant physiquement ou réagissant chimiquement avec certaines molécules de gaz interférentes.

L'élément central de conception des cellules est la barrière de diffusion gazeuse qui permet de limiter le flux de gaz qui se diffuse dans la cellule et qui réagit avec un électrolyte (réaction d'oxydo-réduction). L'étape de diffusion à travers la barrière doit être l'étape limitante. Les autres étapes (réaction chimique notamment) doivent être nettement plus rapides.

L'énergie chimique de la réaction d'oxydo-réduction qui se produit à la surface d'une électrode de travail est convertie en énergie électrique qui est proportionnelle à la concentration du composé mesuré.

L'électrode de référence permet d'éviter les dérives dans le mesurage, dues à la création de barrières de charges d'espace (défaut de mobilité des ions en particulier). L'utilisation d'un montage électronique appelé « potentiostat » oblige l'électrode de travail à conserver un potentiel constant par rapport à cette électrode de référence.

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

## **ANNEXE B. PROTOCOLE D'ESSAIS**

# Protocole d'essai HCl / HF 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 :

1. température constante à  $\pm 5$  °C dans la plage de 15 à 35 °C,
2. pression relative constante à  $\pm 10$  % dans la plage de 86 à 108 kPa,
3. humidité relative constante à  $\pm 10$  % HR dans la plage de 30 à 70 % HR.

## • GAZ D'ESSAIS

Les gaz d'essai de référence sont :

- l'acide chlorhydrique (chlorure d'hydrogène HCl) à la concentration de 10 ppm vol.
- l'acide fluorhydrique (fluorure d'hydrogène HF) à la concentration de 5 ppm vol.

Les détecteurs retenus possèdent une étendue de mesure de 0-20, 0-30 ou 0-50 ppm pour l'HCl et de pour 0-10 ou 0-20 ppm le HF.

Les mélanges seront réalisés avec une incertitude maximale sur la concentration volumique de  $\pm 10$  % 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 cm<sup>3</sup>/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  $(-20 \pm 2)$  °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 aux seuils de 1 et 3 ppm pour le HF (vérification des seuils de réglage des alarmes).  
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 et au HF

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<sup>ème</sup> 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 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 0, 50 et à 20°C, et à 35°C avec 75/85% d'HR.

- Réponse à d'autres gaz

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

- HF 5 ppm v/v
- HCL 10 ppm v/v
- H<sub>2</sub>S 5 ppm v/v
- H<sub>2</sub>S 10 ppm v/v
- H<sub>2</sub>S 20 ppm v/v
- Cl<sub>2</sub> 10 ppm v/v
- SO<sub>2</sub> 25 ppm v/v
- NO<sub>2</sub> 25 ppm v/v
- NO 25 ppm v/v
- Méthylmercaptan (CH<sub>3</sub>SH) 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 et 30 ppm pour le HF 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 C.  
DESCRIPTIF DES MOYENS EXPERIMENTAUX ET DES  
METHODES ANALYTIQUES**



## 1. VALIDATION DES MELANGES GAZEUX

Les concentrations des bouteilles de référence ont été vérifiées par une méthode indépendante selon la norme NF X 43-304 : prélèvements par barbotage dans la soude 0,2 N (trains de prélèvement composés d'un régulateur de débit massique (RDM), d'une électrovanne, de deux barboteurs, d'un sécheur et d'un compteur à gaz) suivis d'analyses par ionométrie ou chromatographie ionique (réalisées par l'unité analytique RESA de l'INERIS). Des triplicats ont été réalisés pour chaque bouteille utilisée pour l'étalonnage de l'analyseur.

**Ces vérifications ont mis en évidence des écarts significatifs (jusqu'à 60%) entre les concentrations certifiées par un gazier et les concentrations mesurées via ces analyses en laboratoire.**

Remarque : un étalonnage sur site avec une bouteille dont la concentration réelle serait très inférieure à la concentration « certifiée » par le fournisseur de gaz conduirait à augmenter artificiellement la sensibilité du détecteur. Cela irait dans le sens de la sécurité mais pourrait conduire à des déclenchements intempestifs des alarmes.

## 2. SUIVI DE LA CONCENTRATION GENEREE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

La stabilité et la justesse des concentrations générées ont été validées au moyen d'un analyseur de gaz Infra-Rouge à Transformée de Fourier IRTF ANTARIS IGS avec détecteur MCT-A (Thermo Scientific) présenté ci-après.



### a. CARACTERISTIQUES DE L'ANALYSEUR IRTF

L'analyseur IRTF ANTARIS IGS utilisé pour cette étude possède une cellule à gaz de 2 m avec des fenêtres en BaF<sub>2</sub>. La gamme spectrale de l'analyseur est réglée entre 740 et 4200 cm<sup>-1</sup>.

Le détecteur est un détecteur MCT (photoélectrique et constitué d'un monocristal en alliage de Mercure Cadmium Tellure déposé sur un support inerte).

L'appareil contient deux purges dont un système bi-zone. Ainsi, le bas (miroirs, interféromètre) et le haut de l'appareil sont indépendants. Ce système, adapté aux gaz corrosifs, permet notamment d'éviter les phénomènes de retro-pollution.

La température et la pression au sein de la cellule sont suivies en continu et maintenues constantes. Une ligne chauffée permet de stabiliser le gaz à la température souhaitée en amont de la cellule de mesurage.

Un background est réalisé avant chaque série de mesurage pour s'assurer du bon fonctionnement de l'appareil. Tous les backgrounds et les spectres infrarouges sont enregistrés via le logiciel OMNIC. Le logiciel permet de visualiser en temps réel le spectre infrarouge et de visualiser la concentration des composés recherchés en fonction du temps.

#### **b. ETALONNAGE DE L'ANALYSEUR IRTF**

L'étalonnage de l'analyseur a été réalisé par le laboratoire à l'aide de bouteilles de gaz certifiées et contrôlées.

Une méthode CLS (Classical Least Squares) pour la quantification du HF a été créée via le logiciel TQ Analyst. La méthode développée au laboratoire permet notamment de s'affranchir de l'interférence des bandes spectrales de l'eau.

Un point de contrôle via des analyses en laboratoire a été effectué régulièrement afin de s'assurer de la validité de l'étalonnage et de la stabilité de l'analyseur dans le temps.

L'incertitude finale sur la concentration de fluorure d'hydrogène générée est estimée à 15%.

#### **c. MISE EN ŒUVRE DU BANC D'ESSAIS**

Des modes opératoires spécifiques (balayage à l'azote, passivation des lignes, purges, etc.) ont été mis en œuvre pour la réalisation de l'ensemble des essais, l'objectif étant notamment de limiter au maximum les phénomènes d'adsorption et d'absorption le long du circuit gazeux.

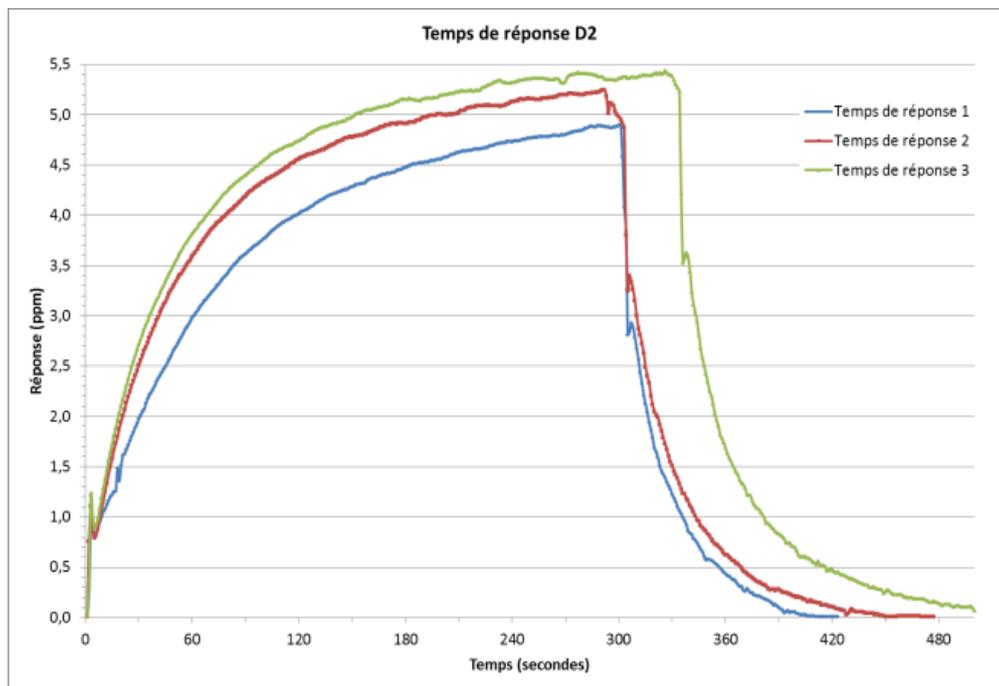
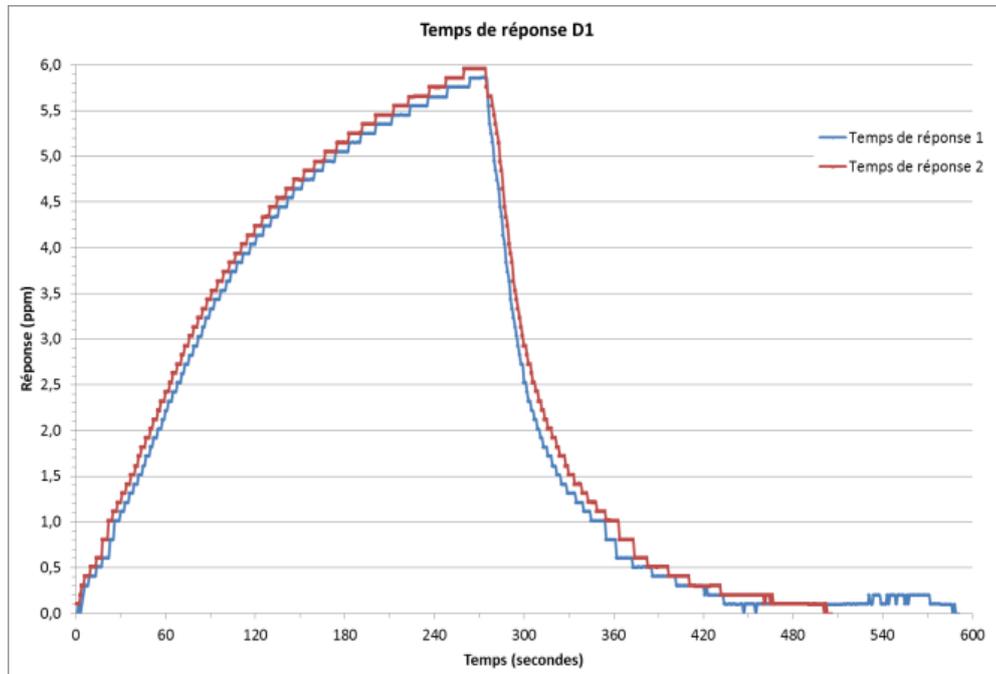
Chaque jour d'essai, les précautions consécutives suivantes ont été prises pour la génération et le suivi du gaz de référence :

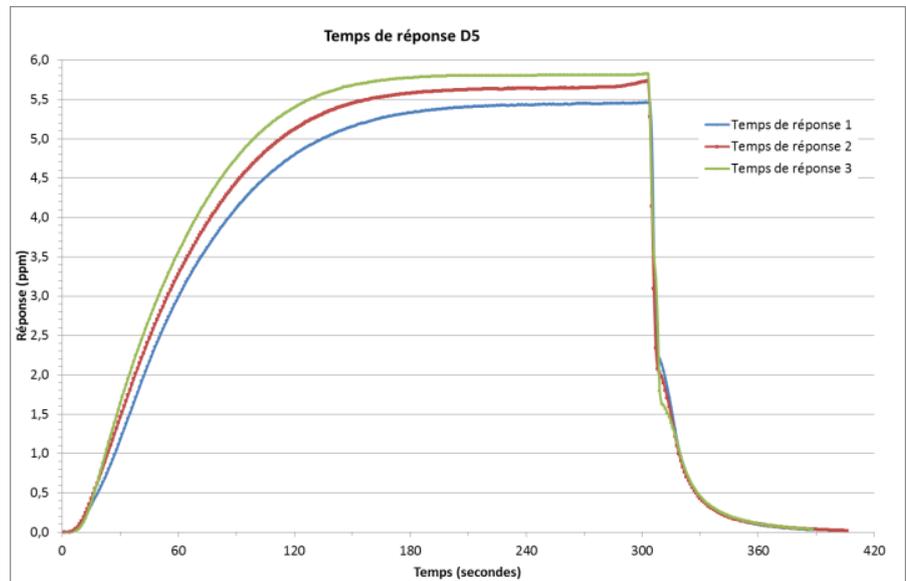
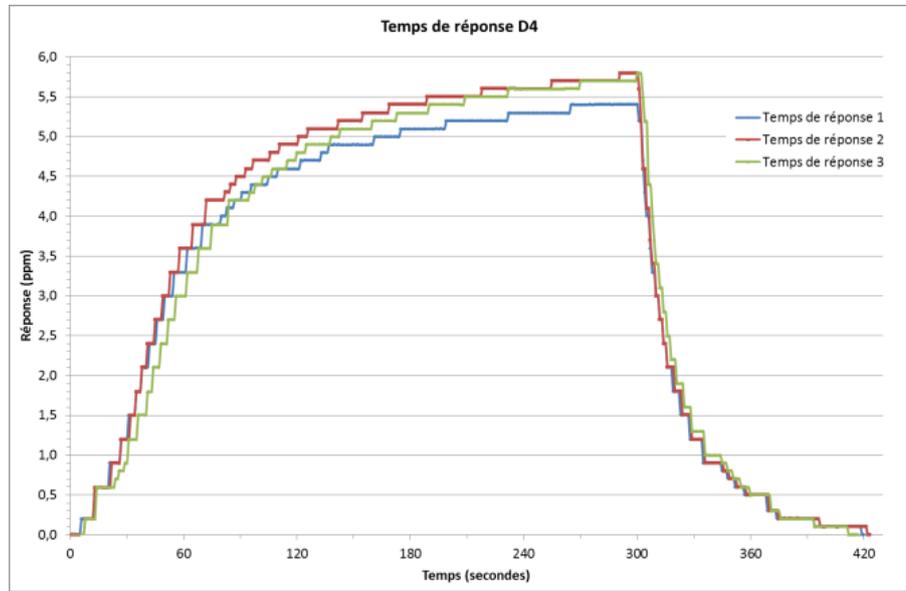
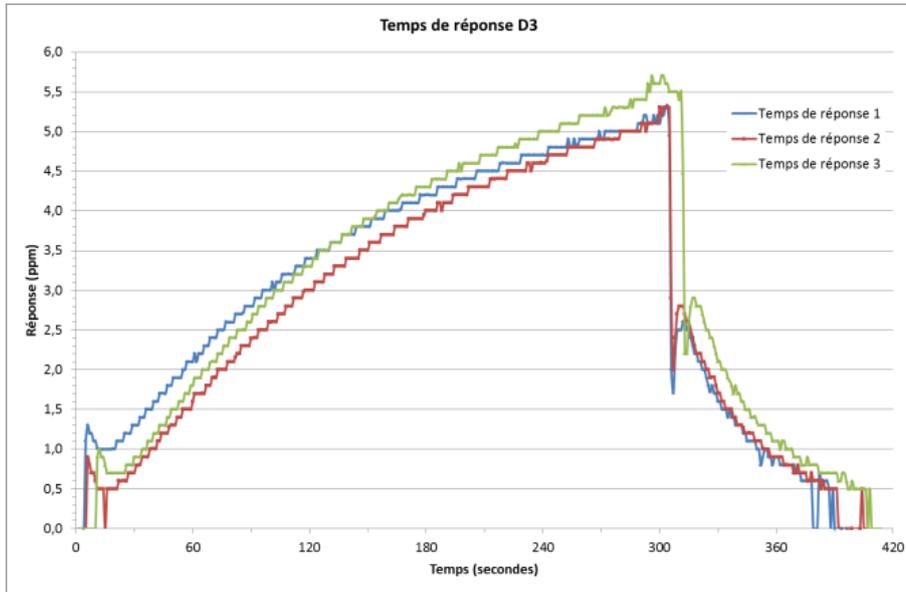
- circulation d'azote au niveau des détendeurs, des lignes de gaz, des débitmètres, des électrovannes et de l'analyseur IRTF afin d'assécher au maximum le circuit gazeux,
- suivi du background de l'analyseur afin de valider les conditions d'essais avant injection du fluorure d'hydrogène dans le circuit,
- réalisation du mélange de fluorure d'hydrogène,
- suivi de la stabilité de la concentration du mélange généré,
- une fois la concentration cible et la stabilité atteintes (après 1 heure 30 à 2 heures de passage de gaz environ), injection sur le détecteur testé.

**ANNEXE D.**  
**COURBES DES ESSAIS TEMPS DE REPONSE**



Les résultats des essais sont présentés par détecteur.

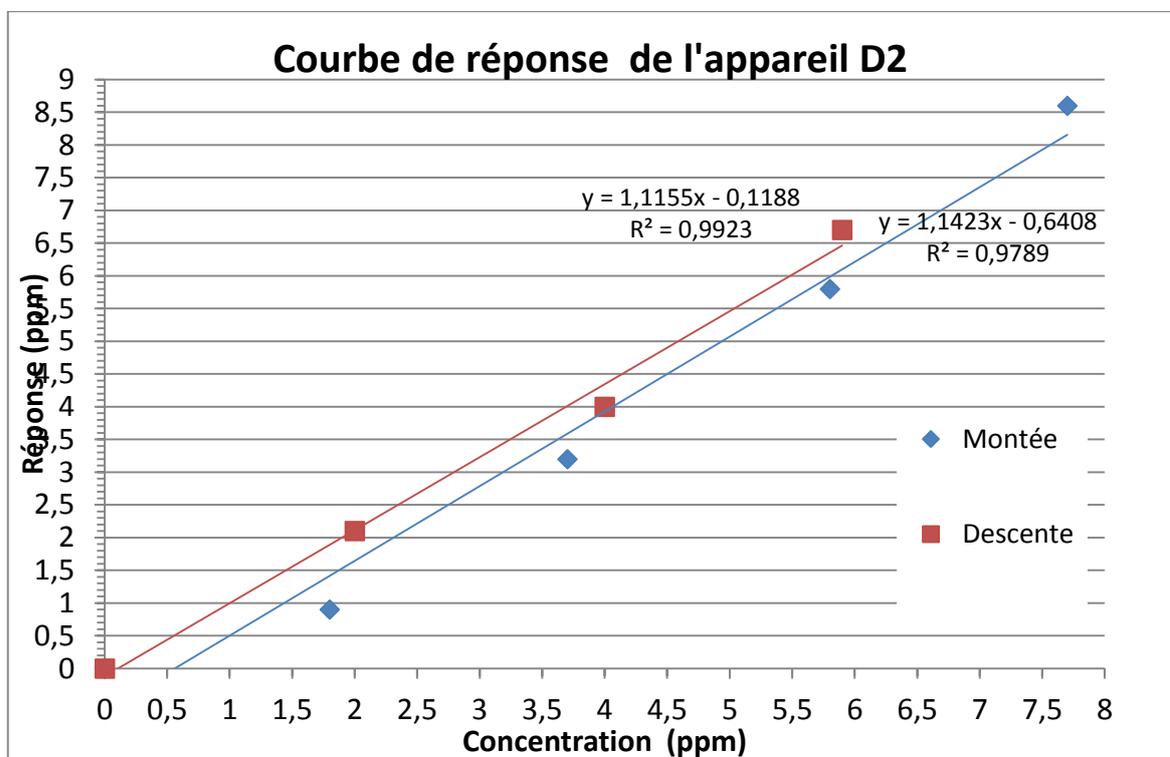
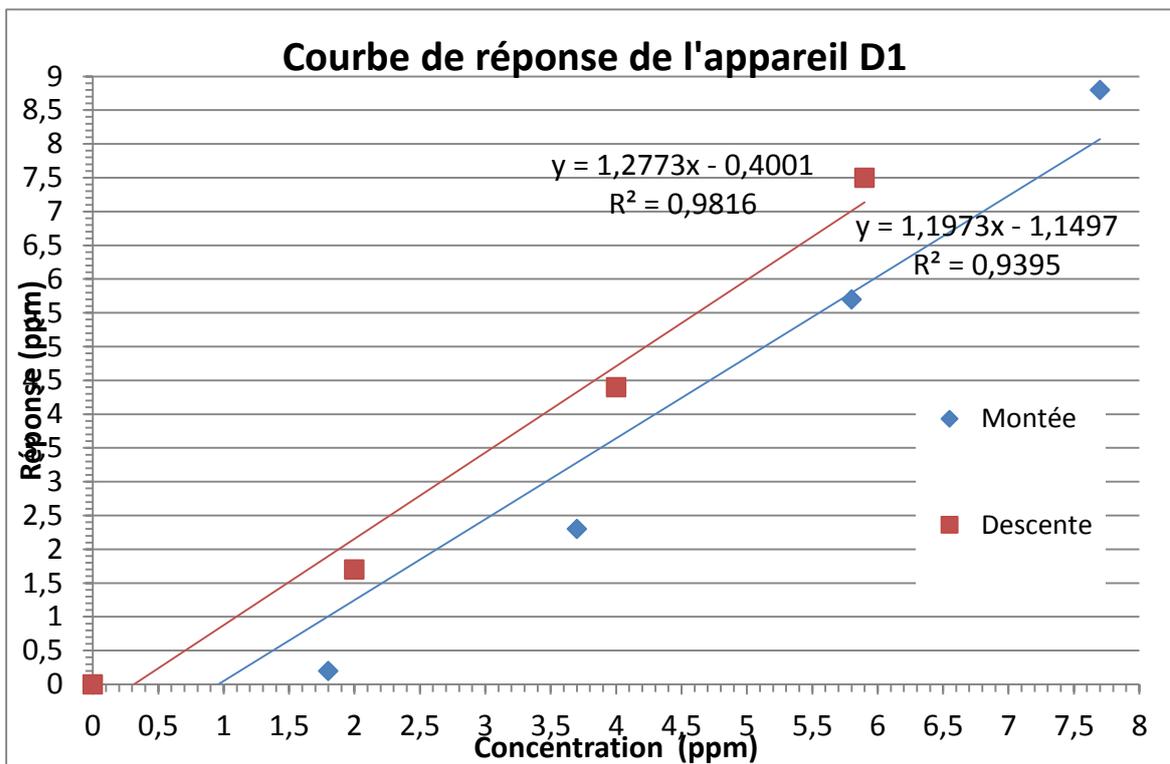


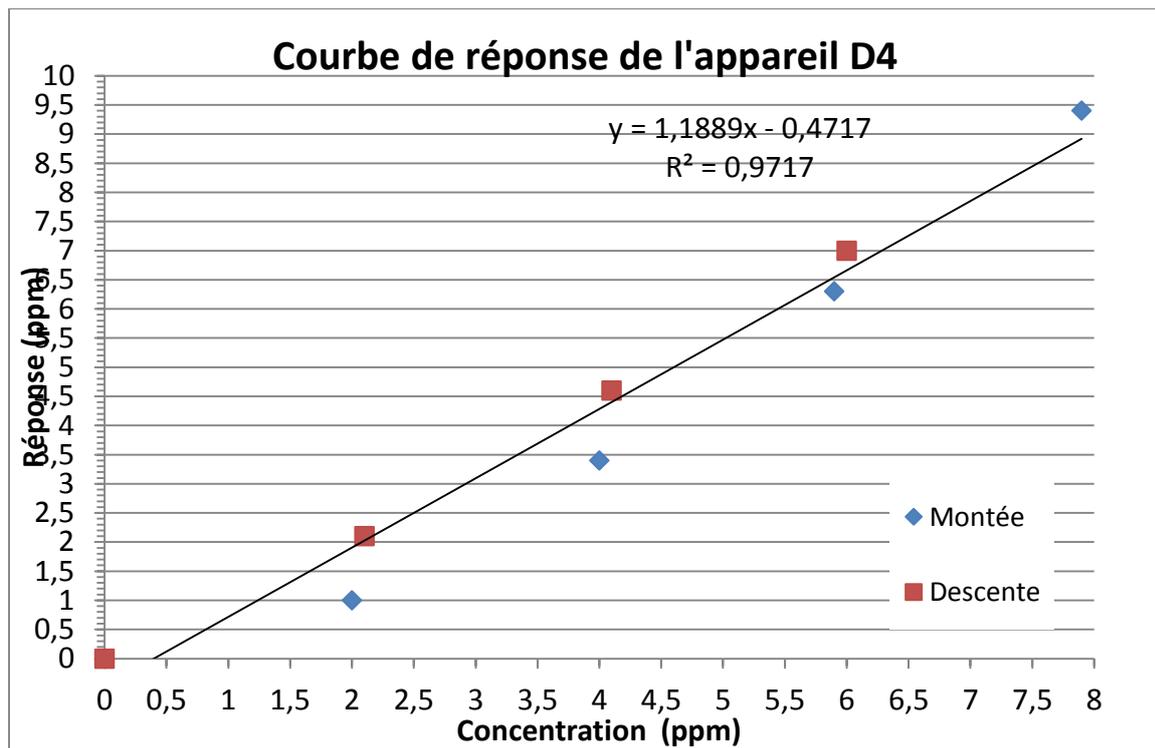
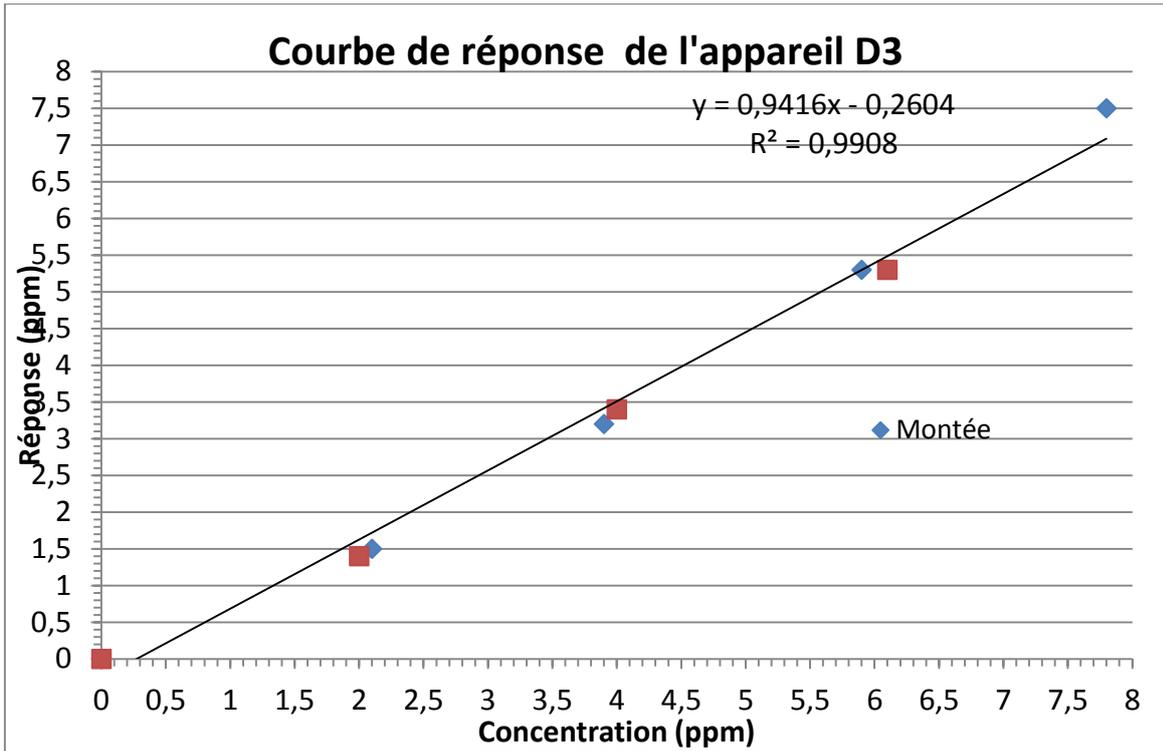


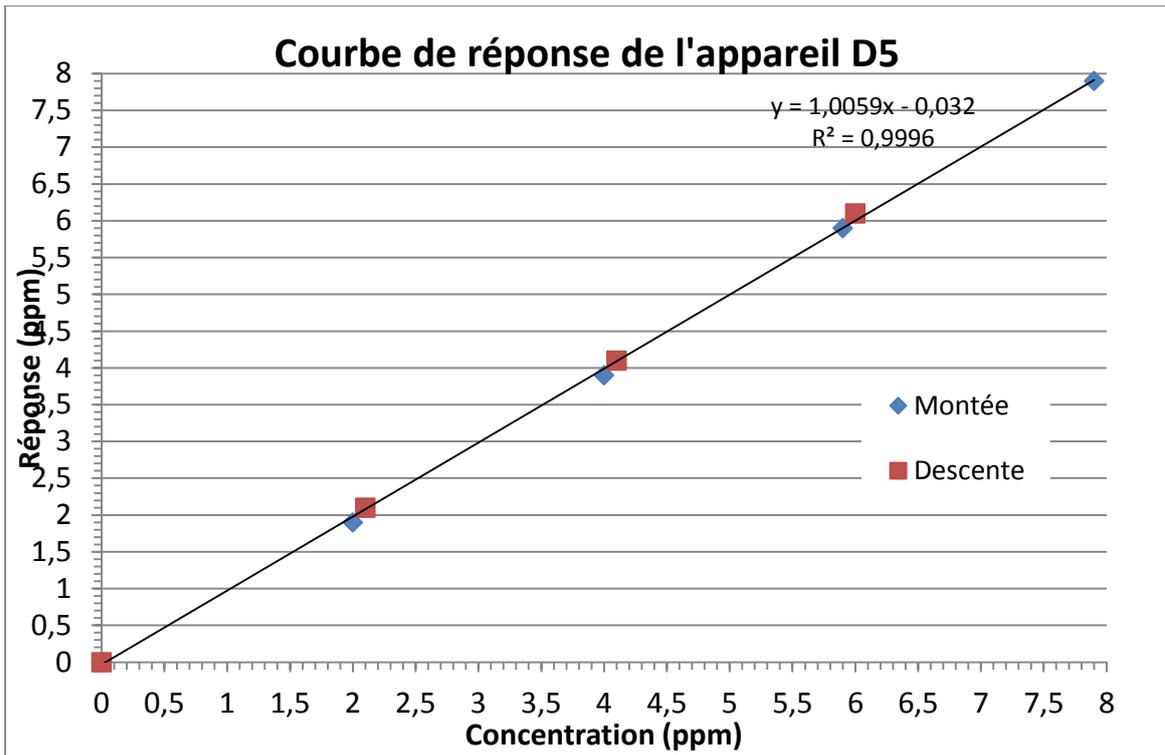
## **ANNEXE E. COURBES DE REPONSE**



Les résultats des essais sont présentés par détecteur.





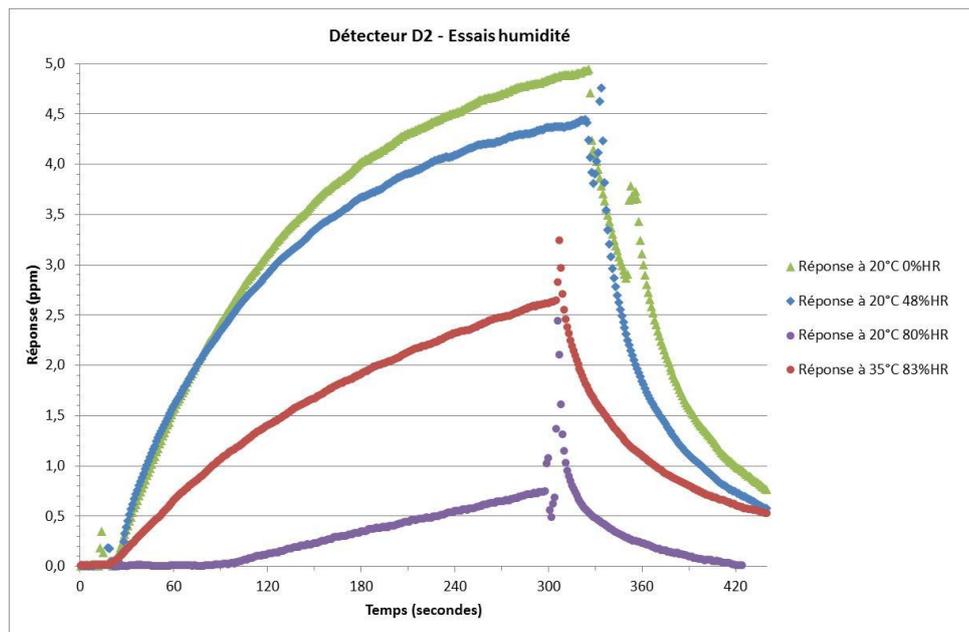
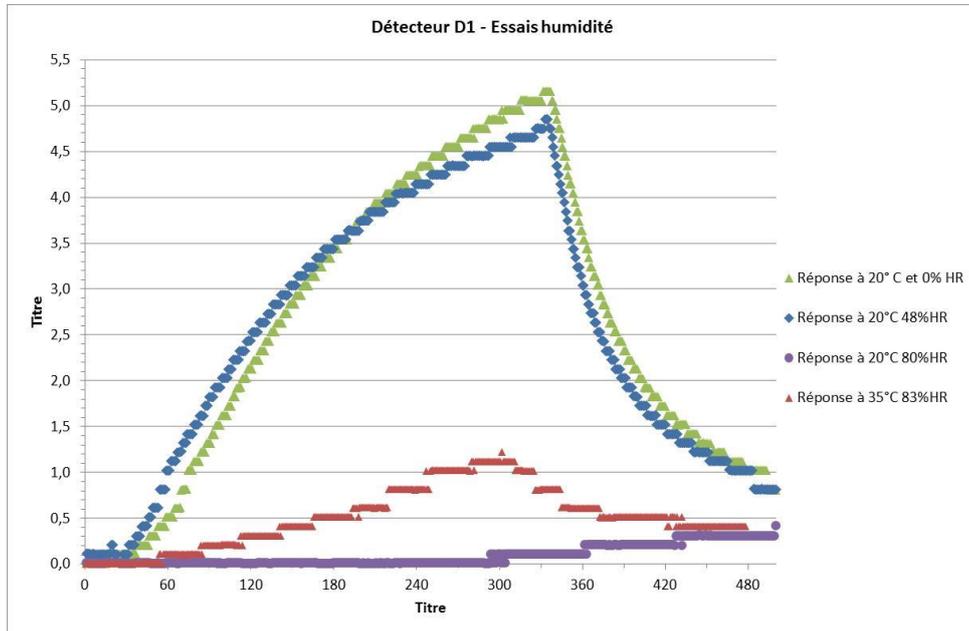


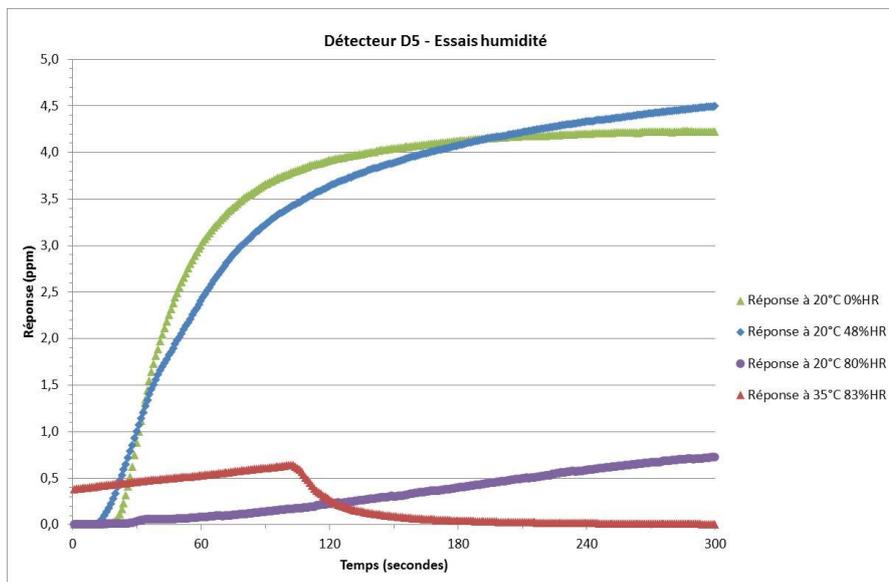
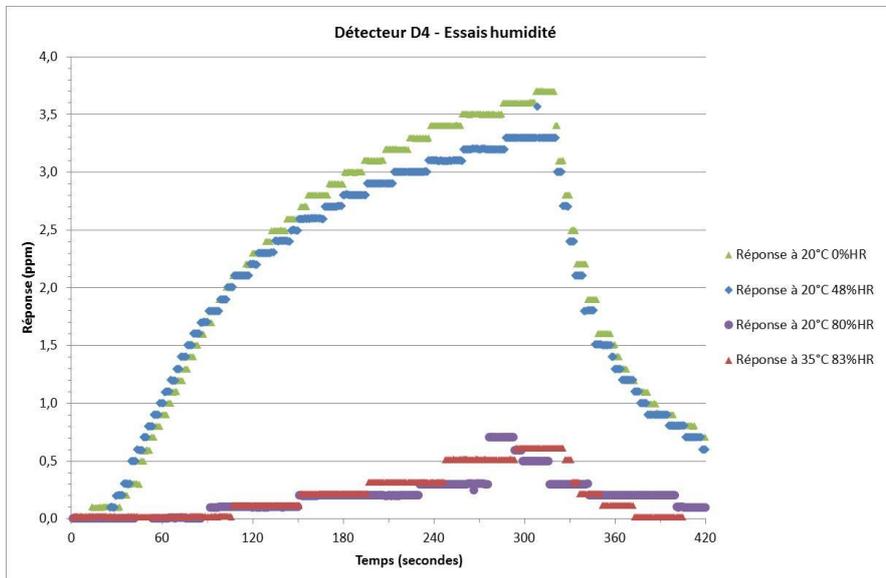
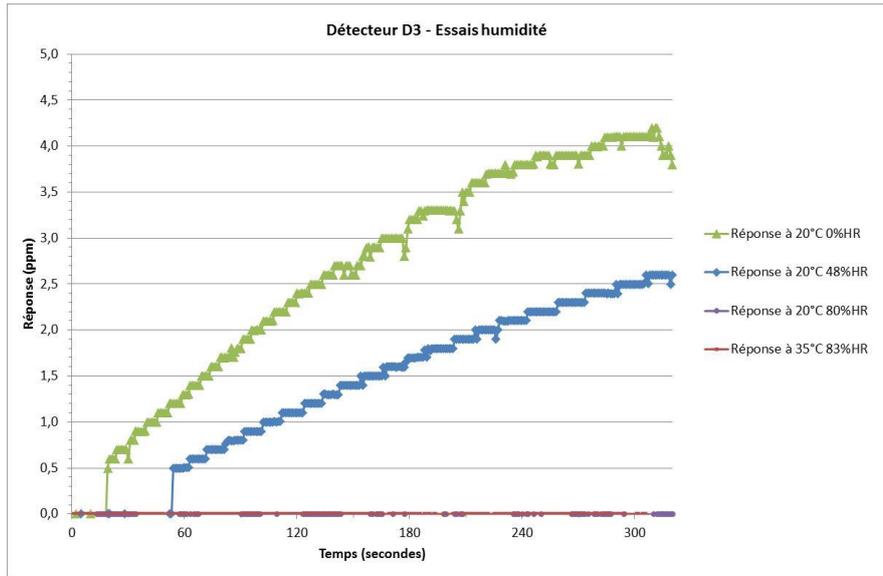


**ANNEXE F.  
COURBES DES ESSAIS HUMIDITE**



La réponse des détecteurs en fonction de l'humidité est présentée par détecteur.

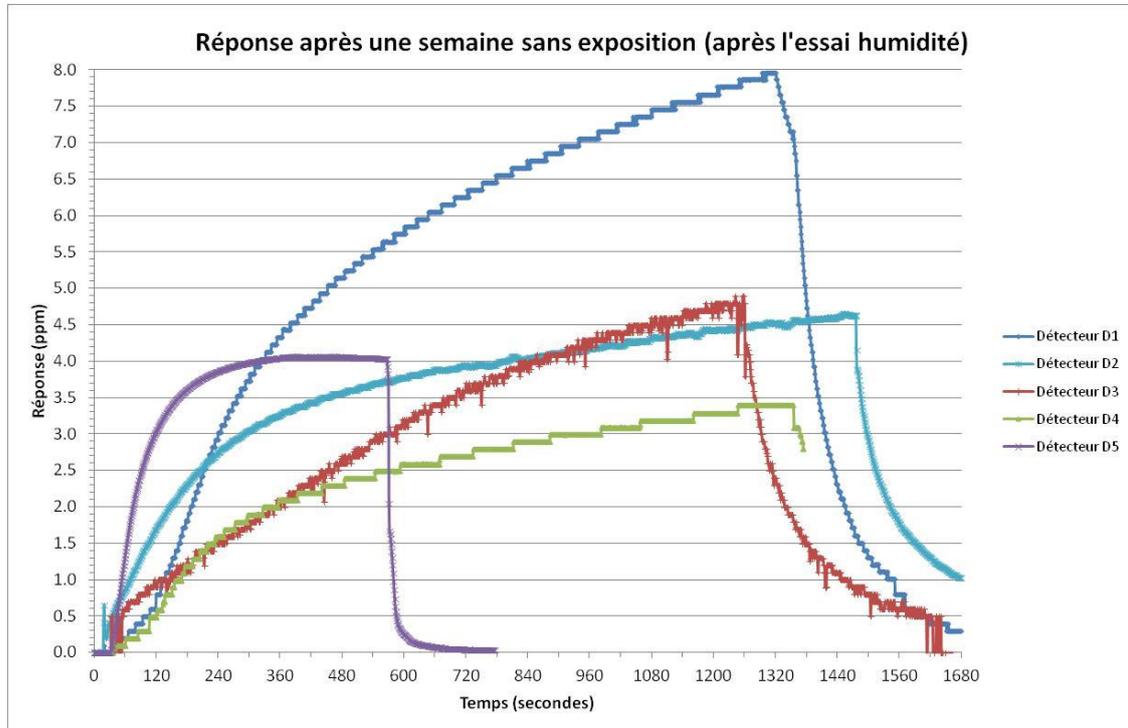




**ANNEXE G.  
COURBES SUITE AUX ESSAIS HUMIDITE**



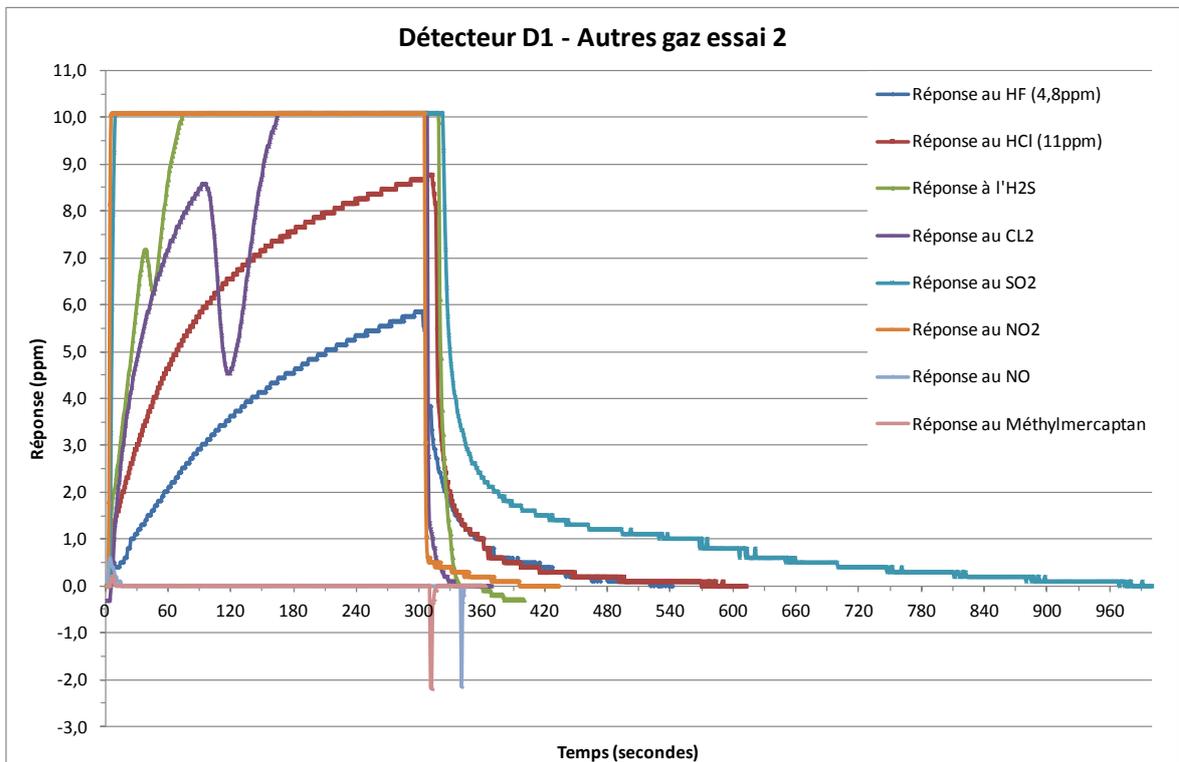
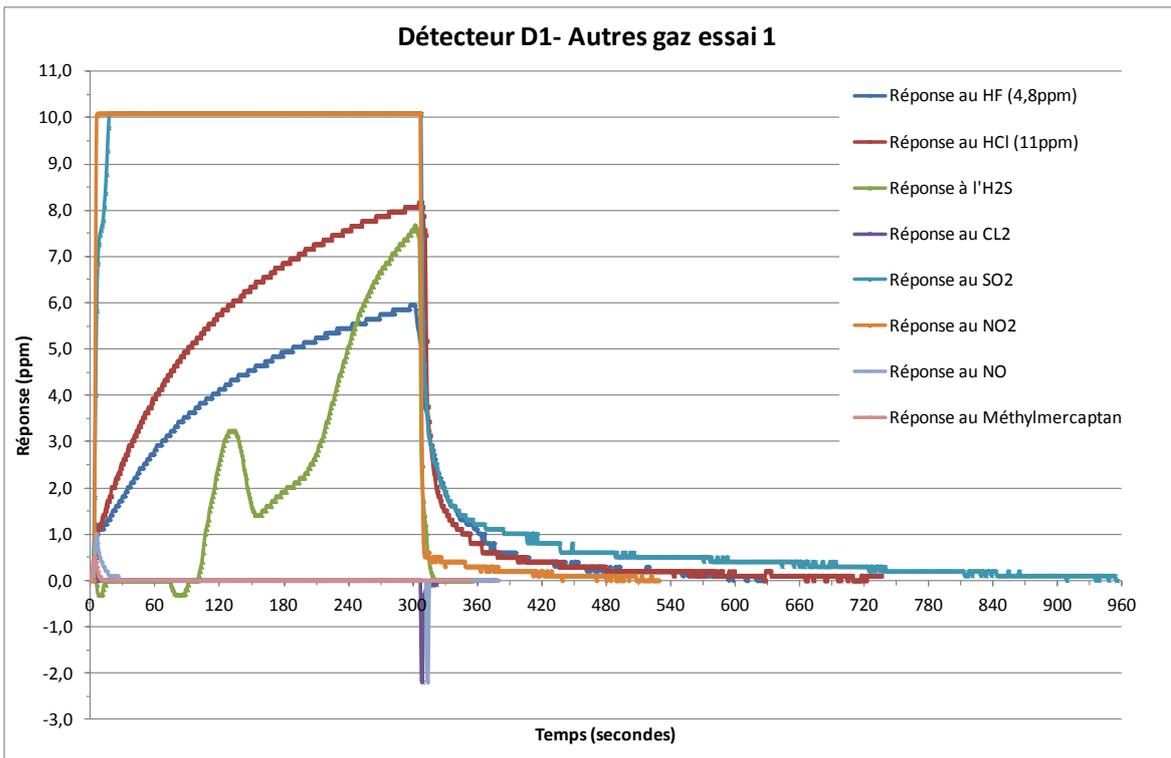
La réponse des détecteurs après 8 jours de repos dans l'air ambiant sans exposition au gaz de référence suite aux essais humidité a été suivie et est présentée ci-après.

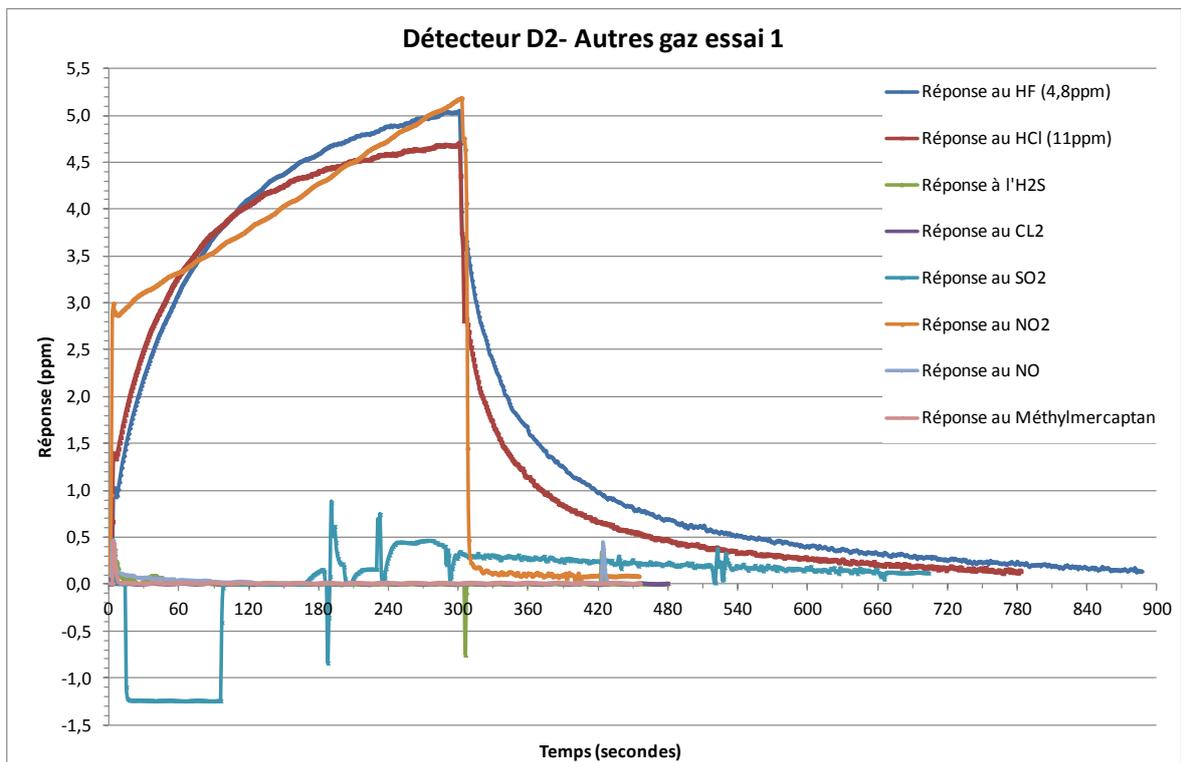
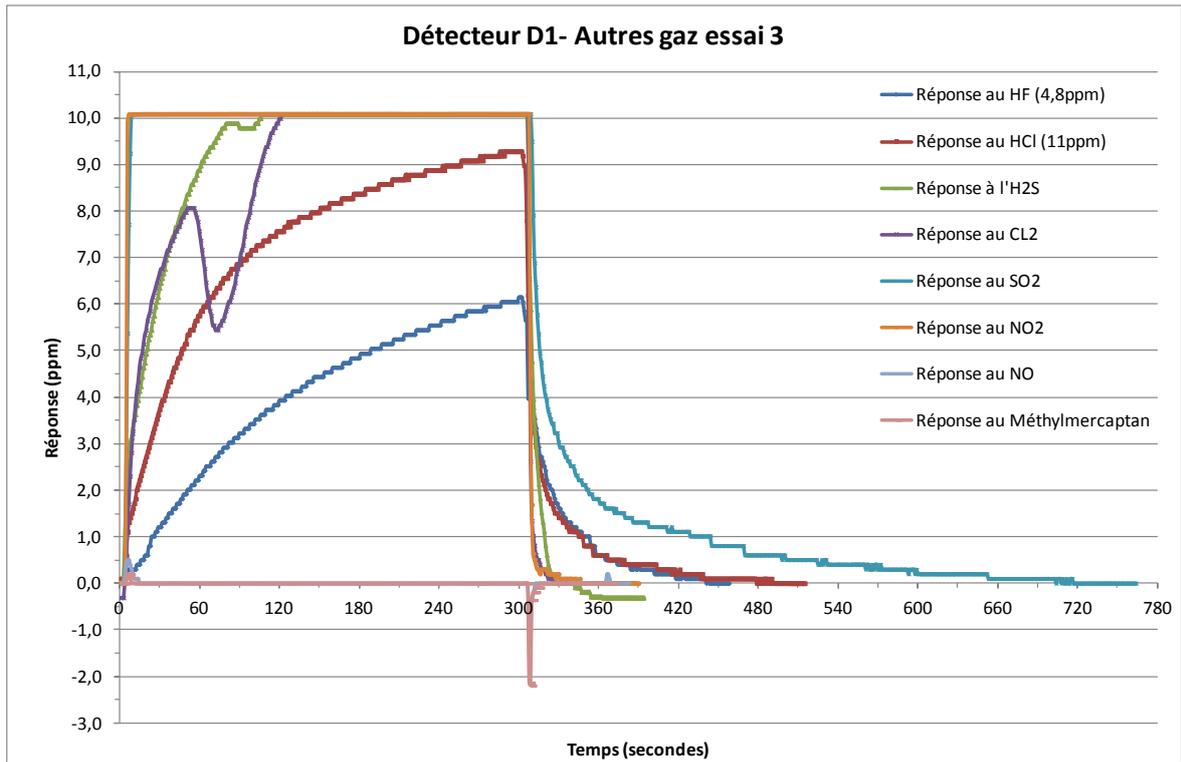


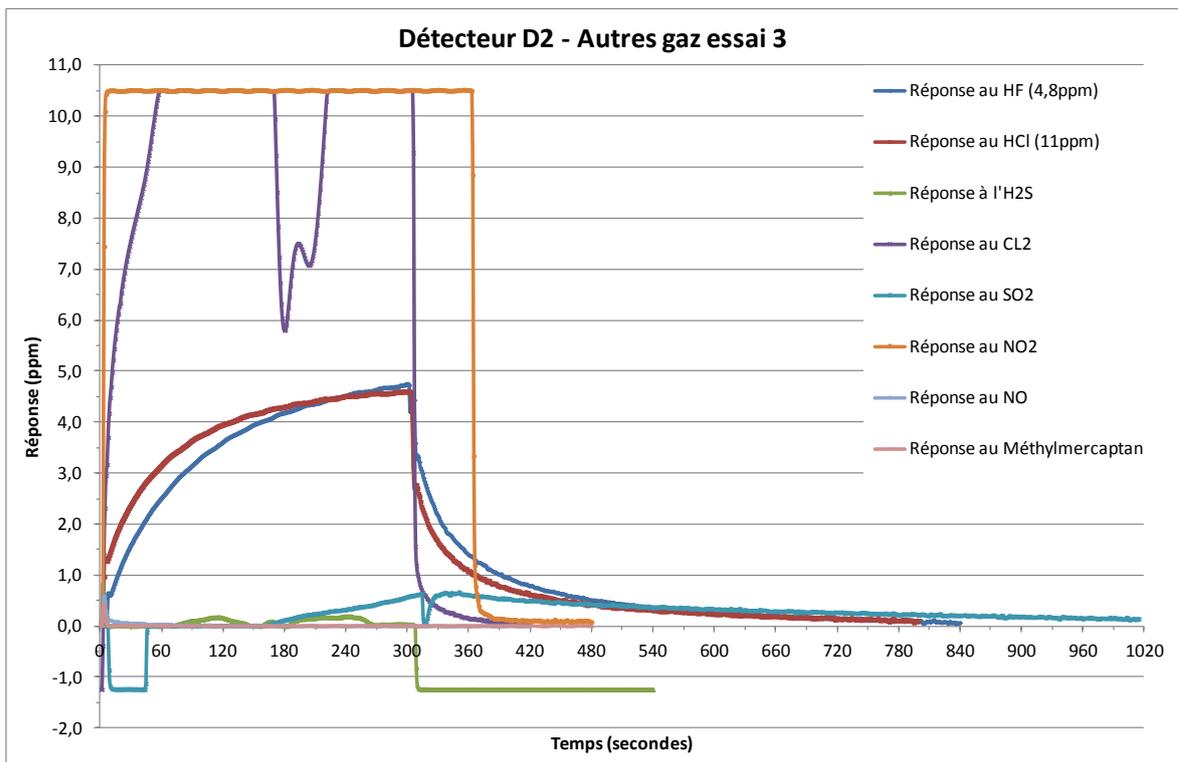
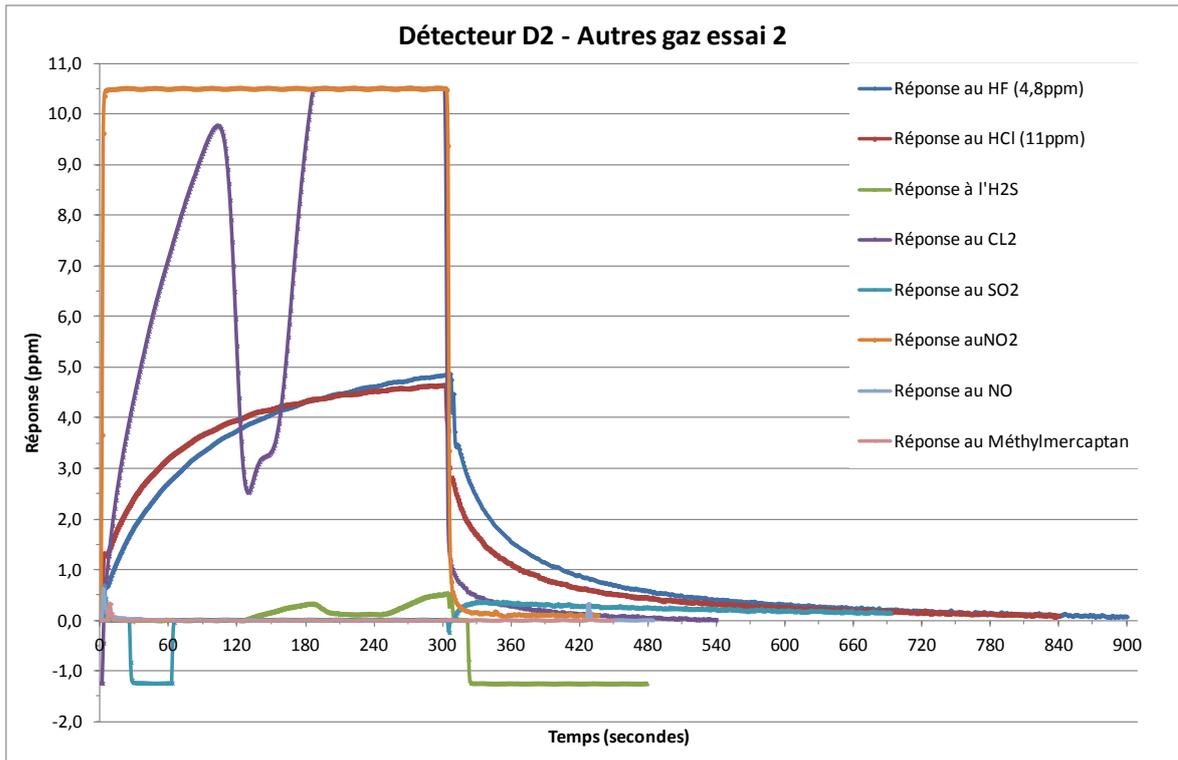


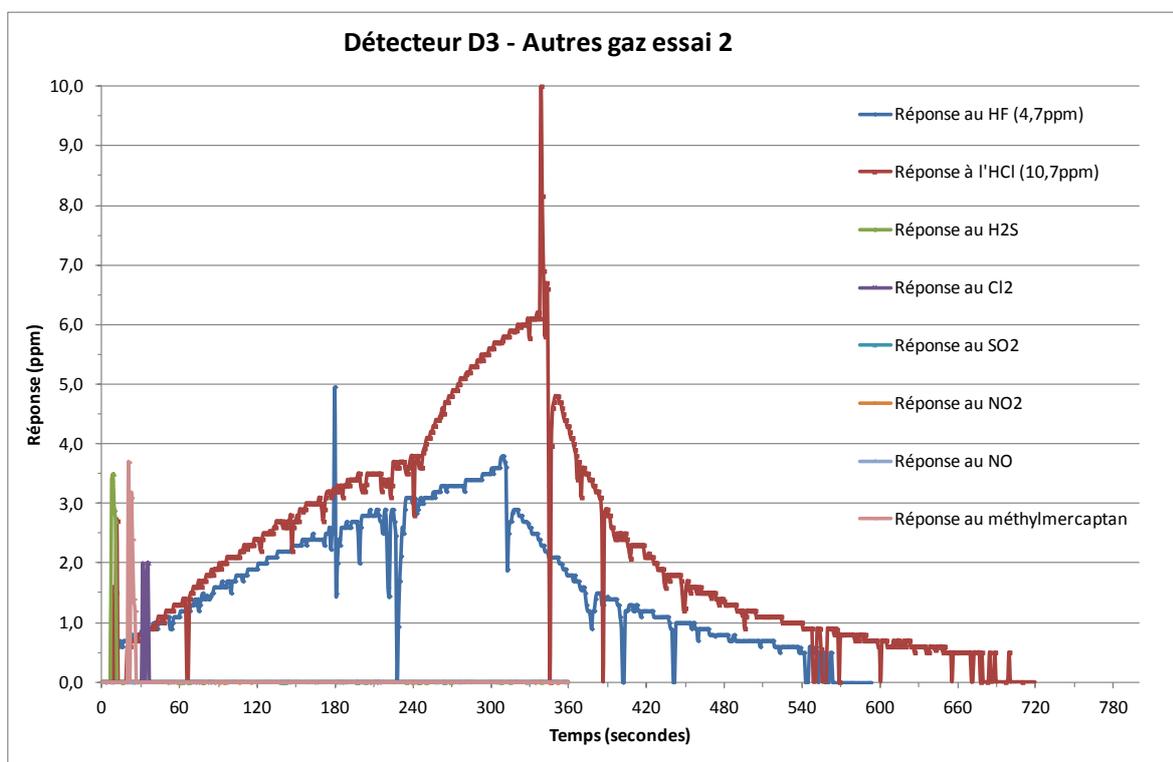
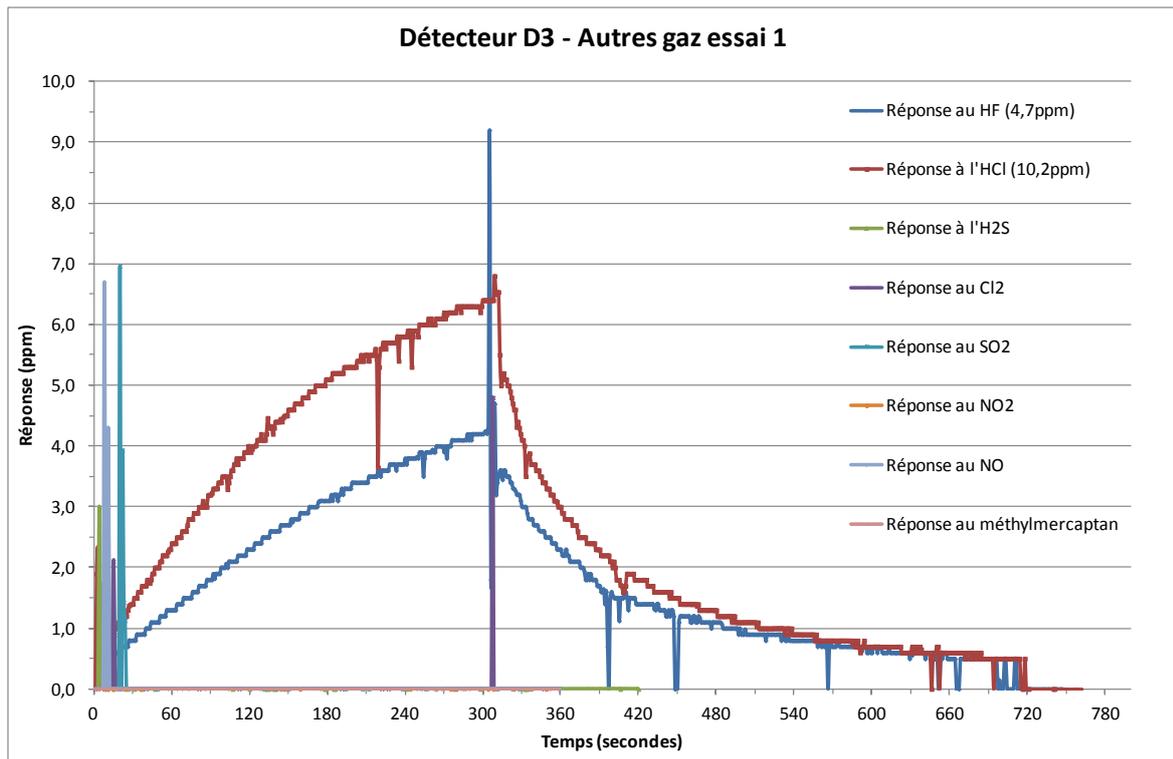
**ANNEXE H. REPONSE AUTRES GAZ**

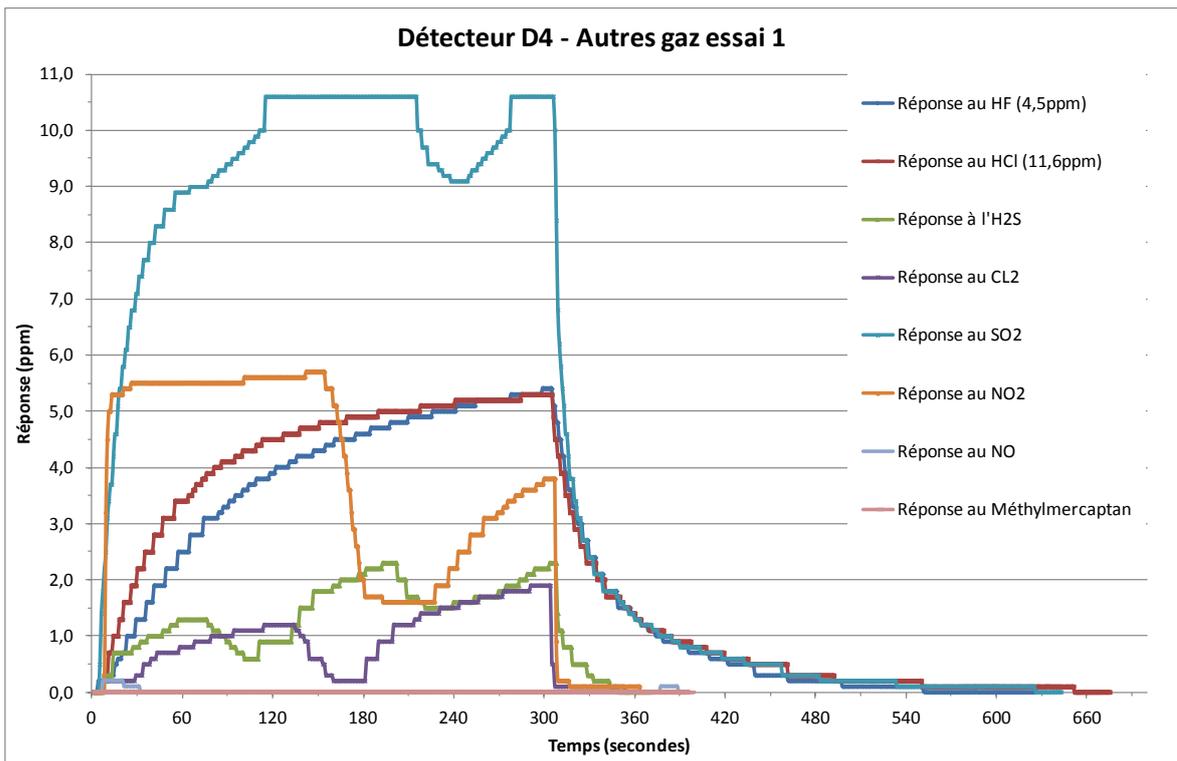
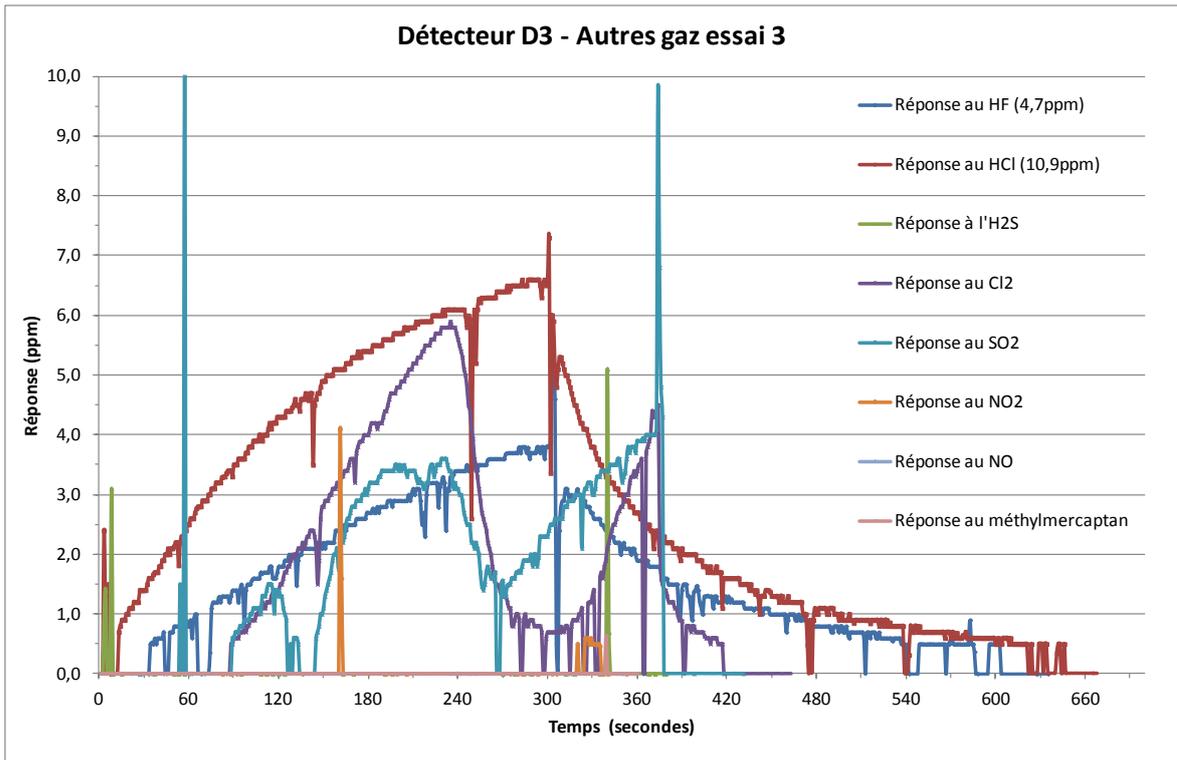


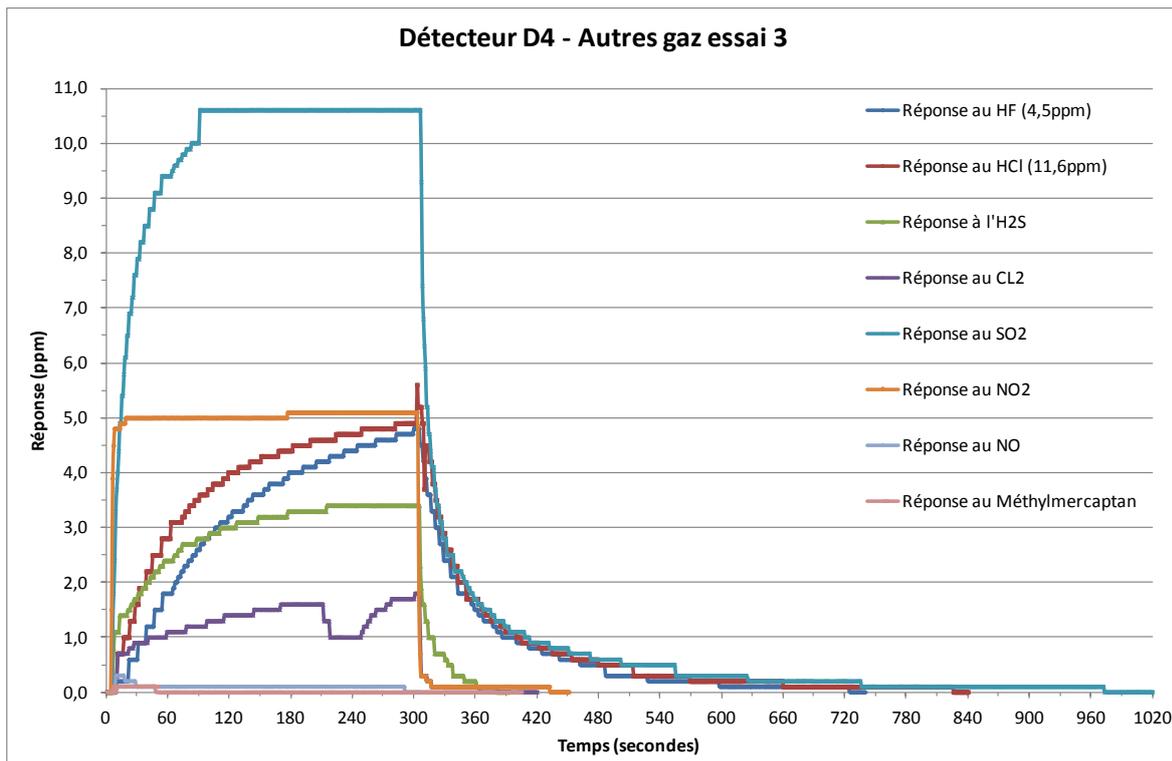
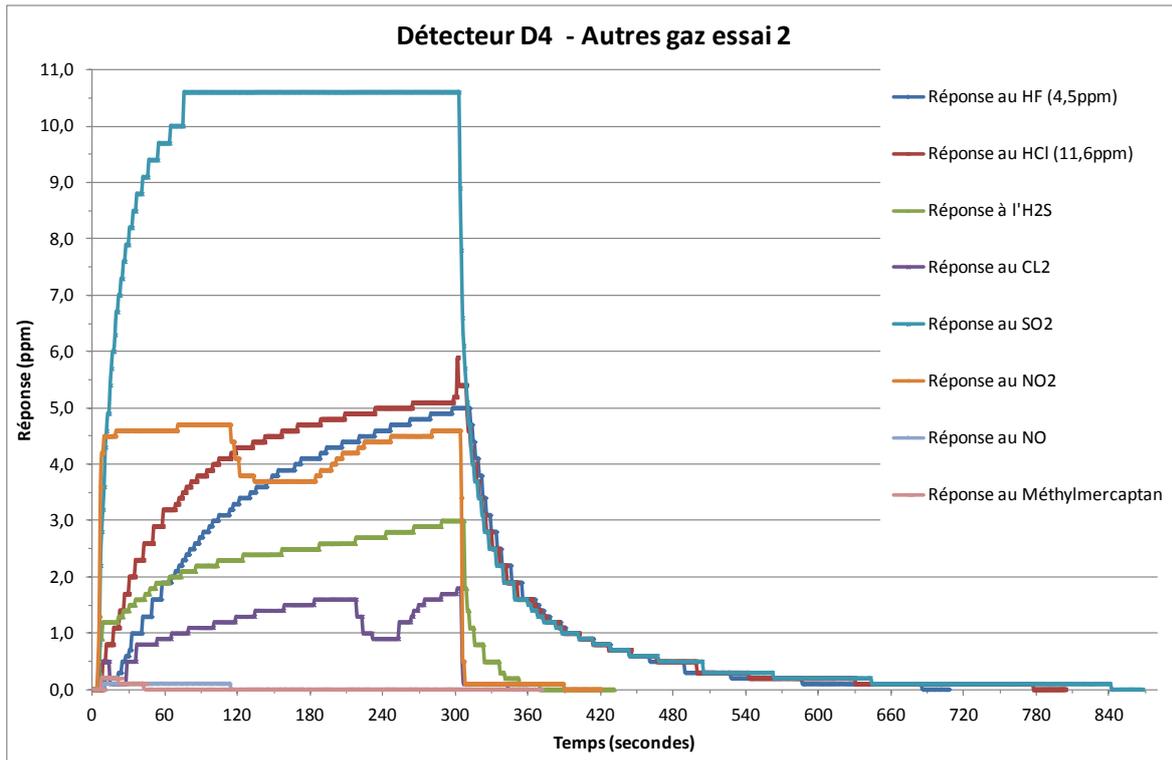


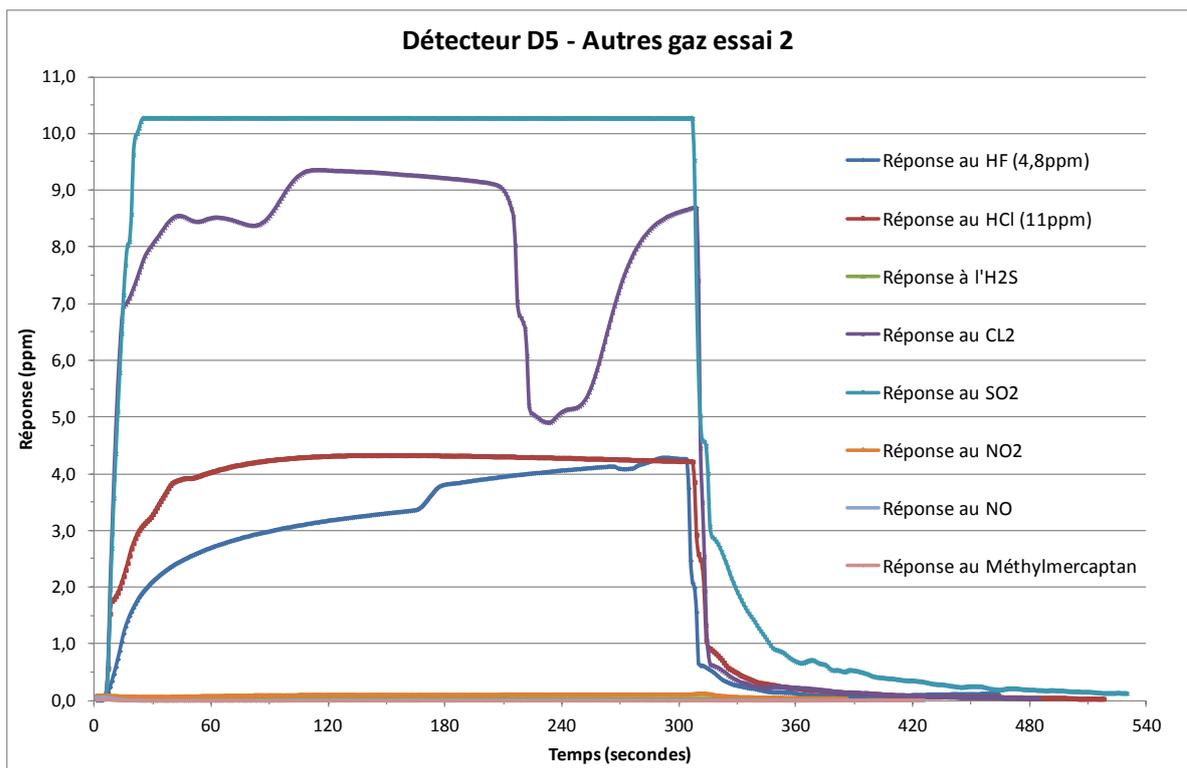
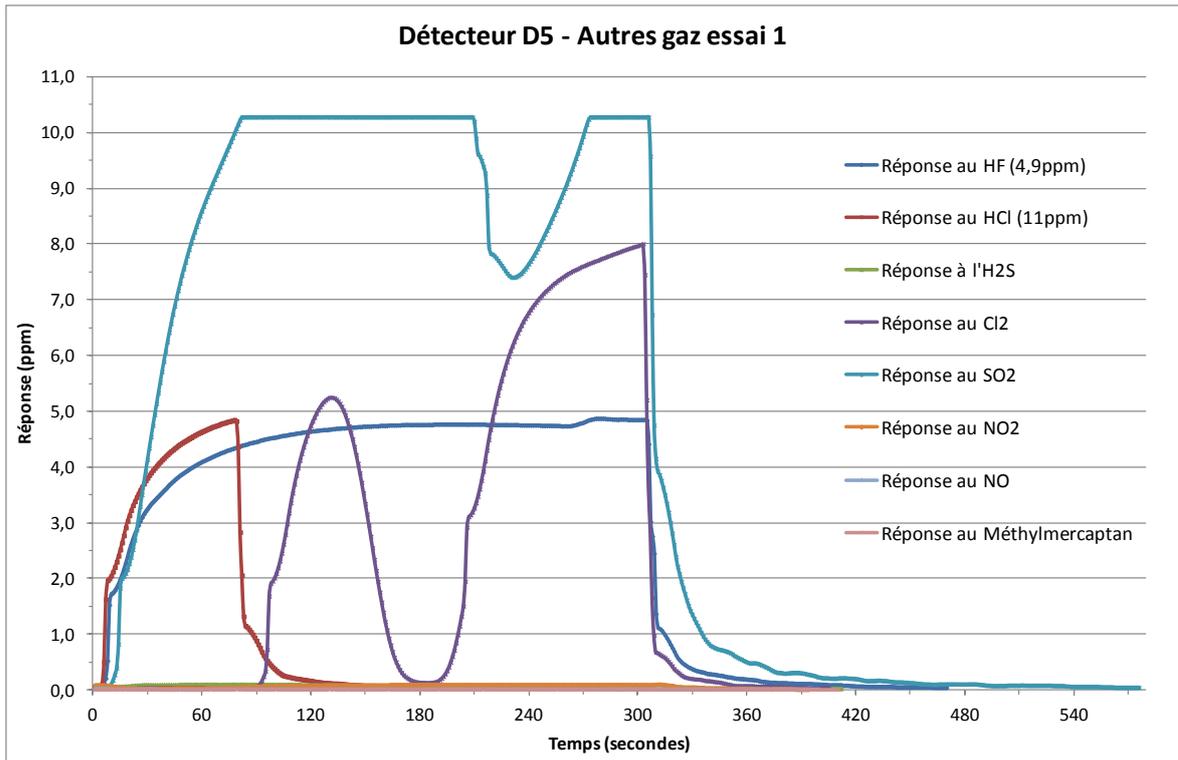




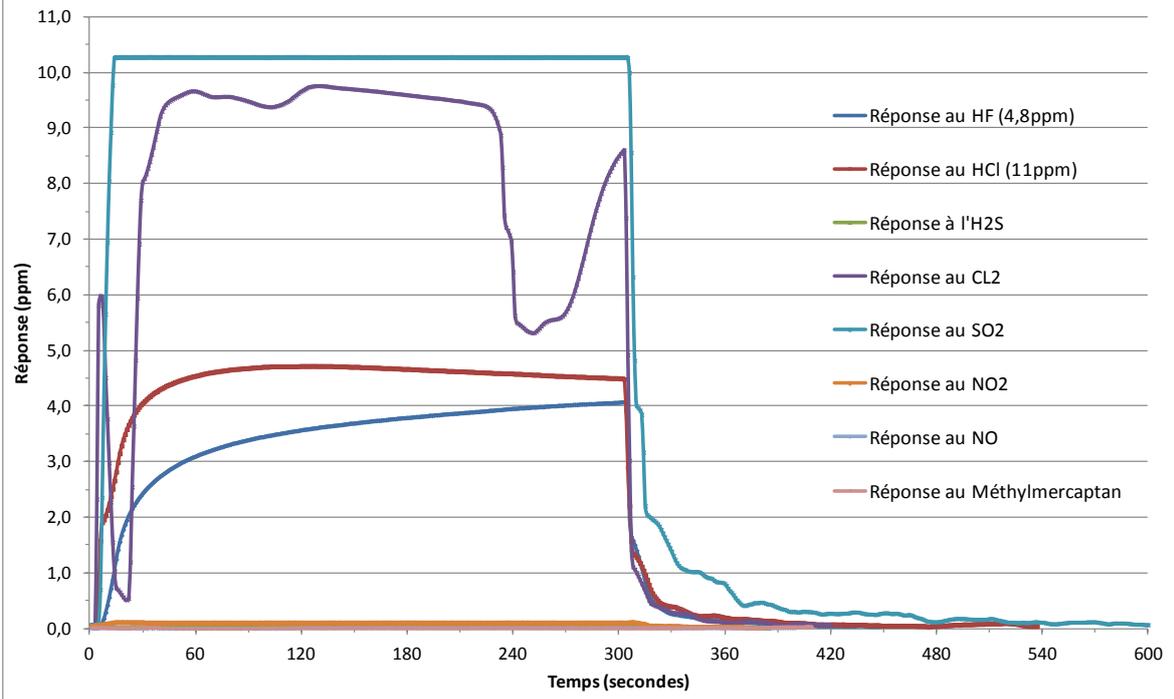








### Détecteur D5 - Autres gaz essai 3



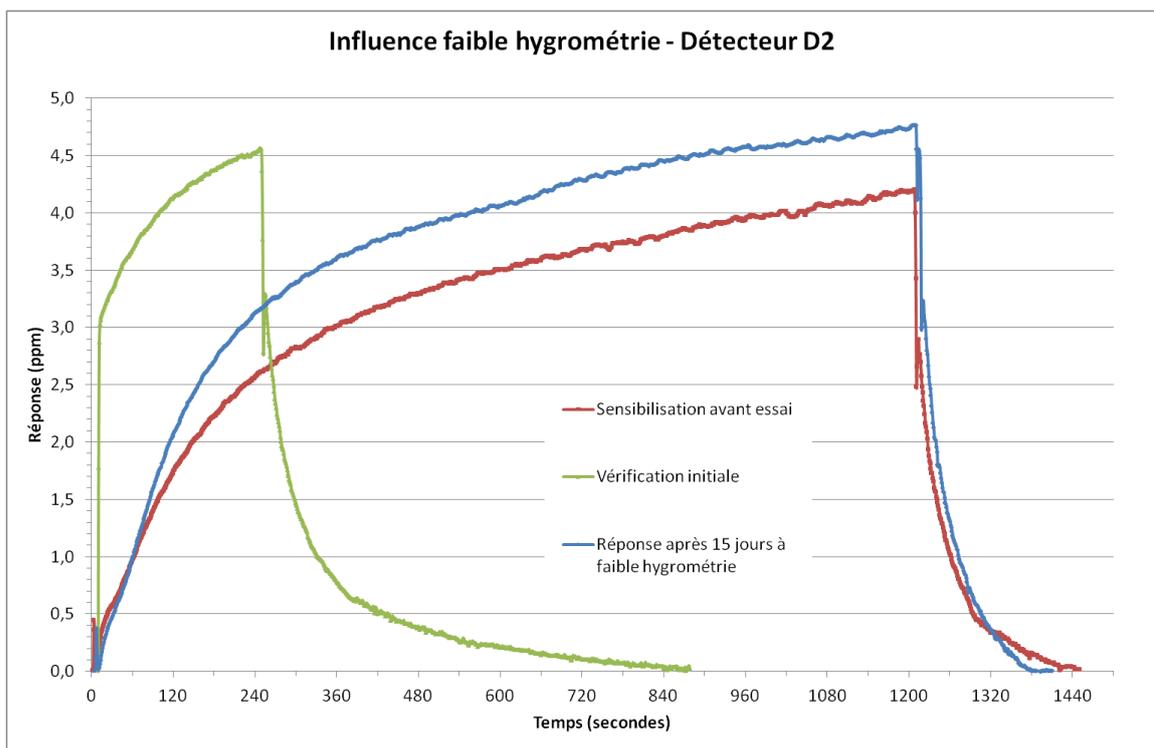
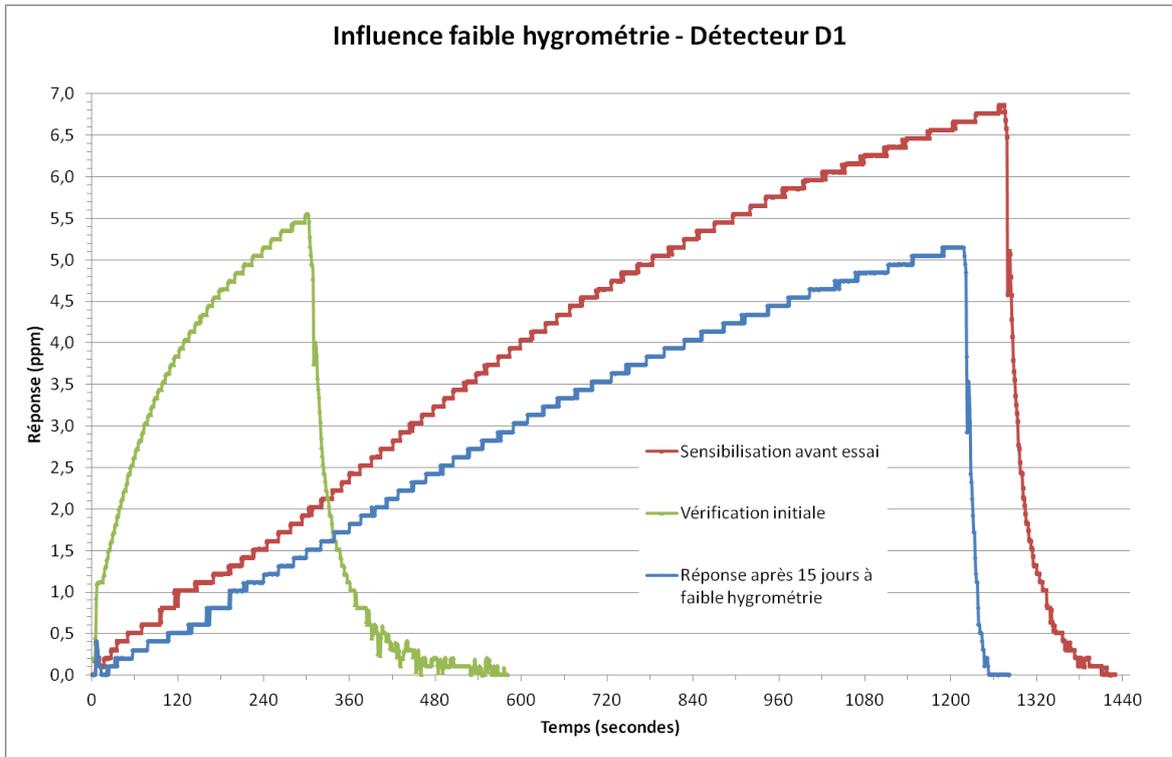
## **ANNEXE I. FAIBLE HYGROMETRIE**

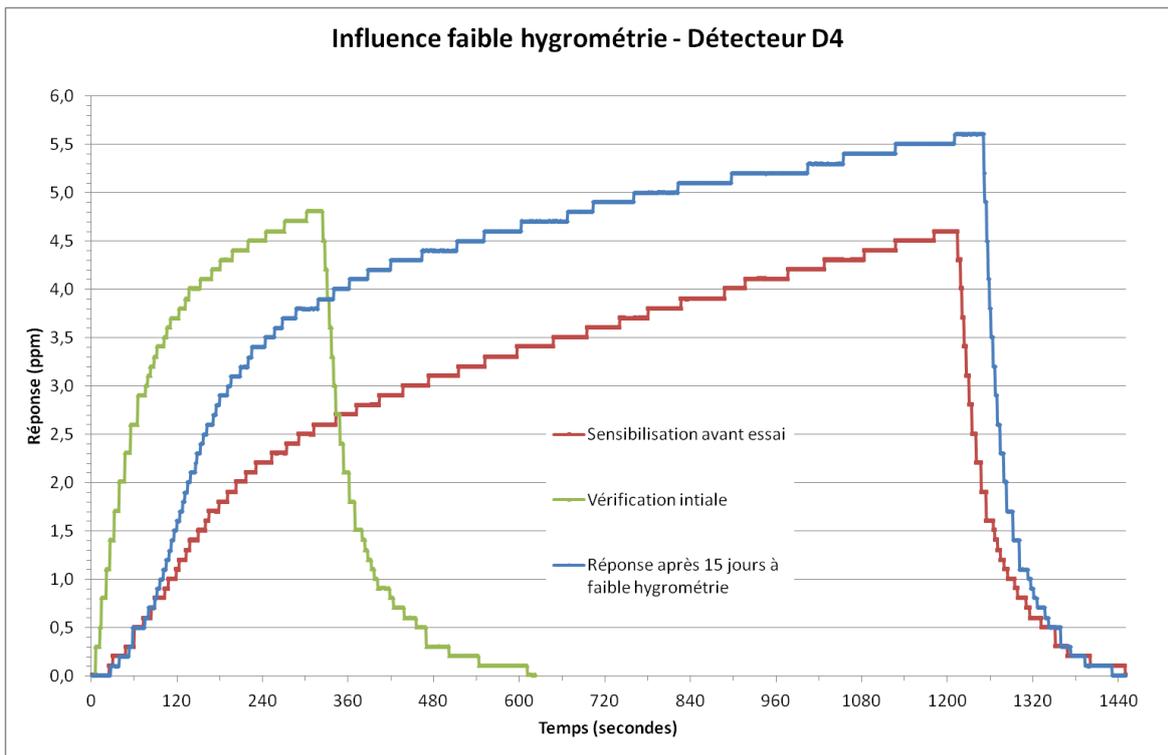
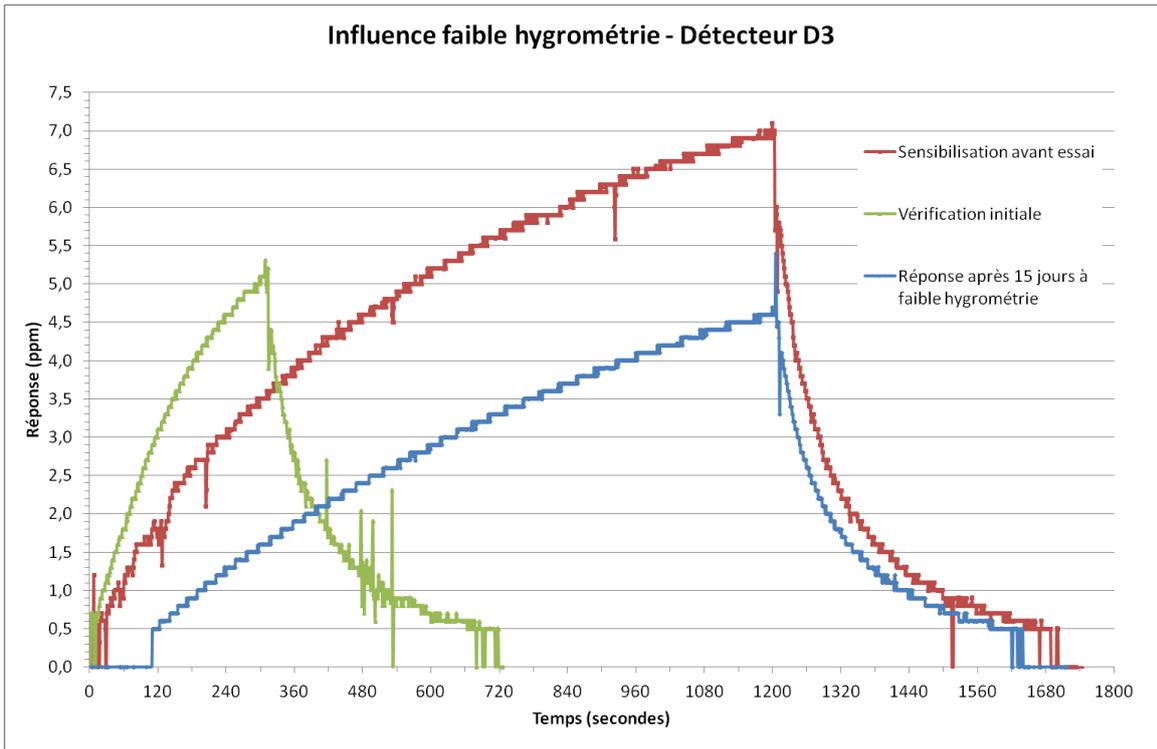


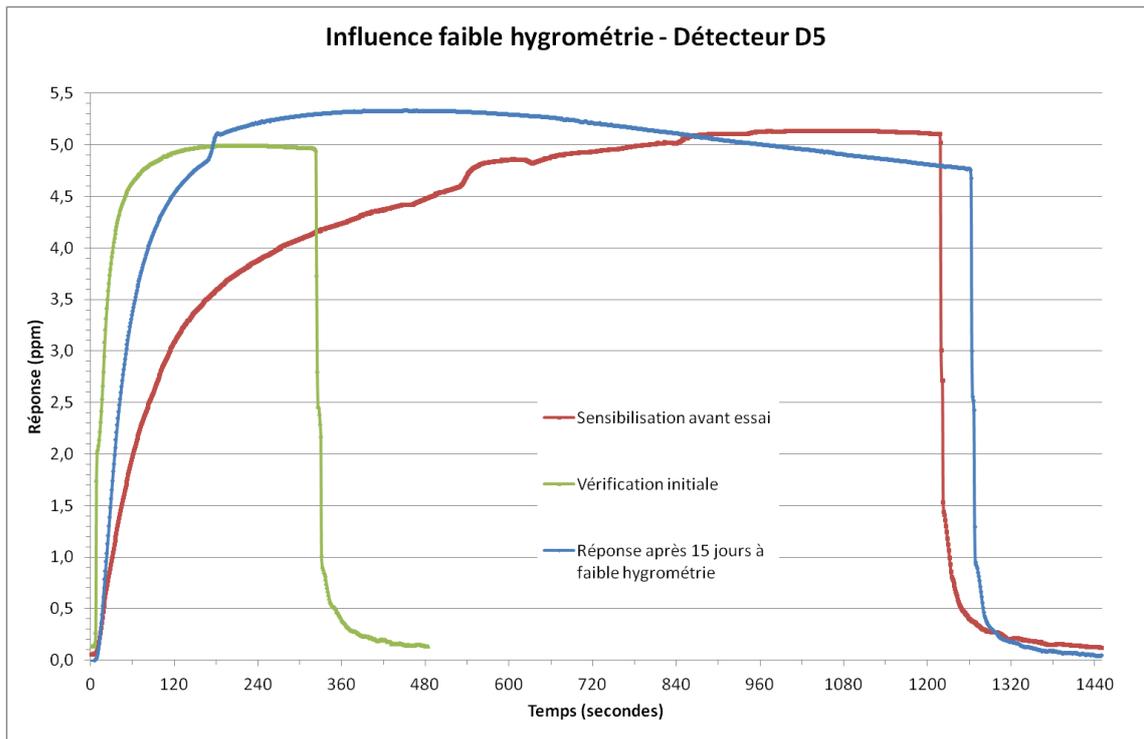
Les résultats des essais sont repris dans les graphiques ci-après. La courbe rouge correspond à la réponse des détecteurs lors de la phase de sensibilisation (cf. §7.3.2 et §7.3.3).

La courbe verte représente la réponse des détecteurs au gaz de référence suite à la vérification initiale.

La courbe bleue indique la réponse des détecteurs au terme des 15 jours d'exposition à faible hygrométrie.





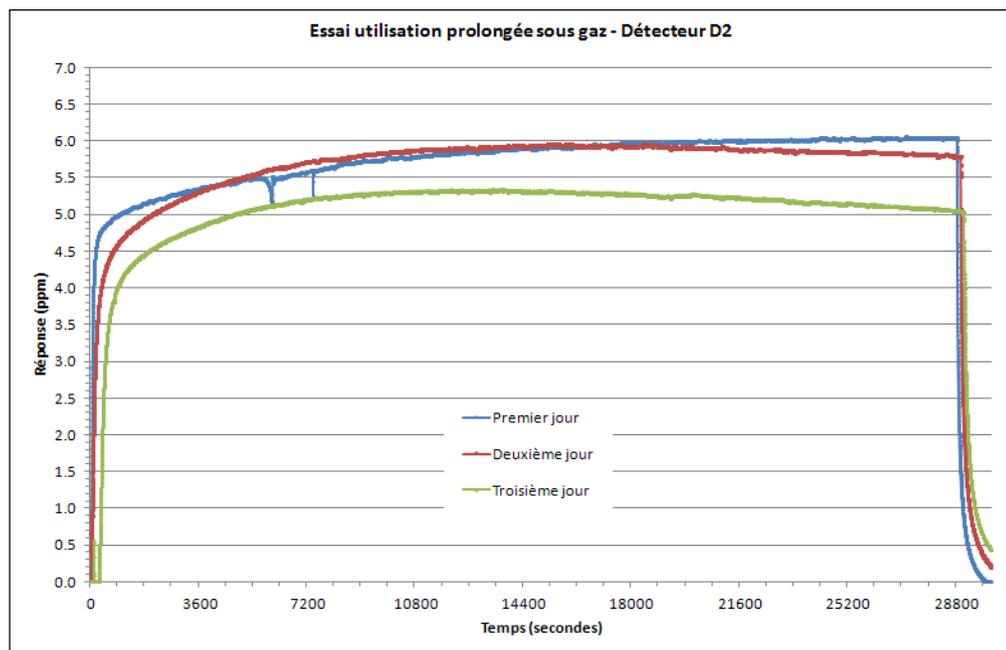
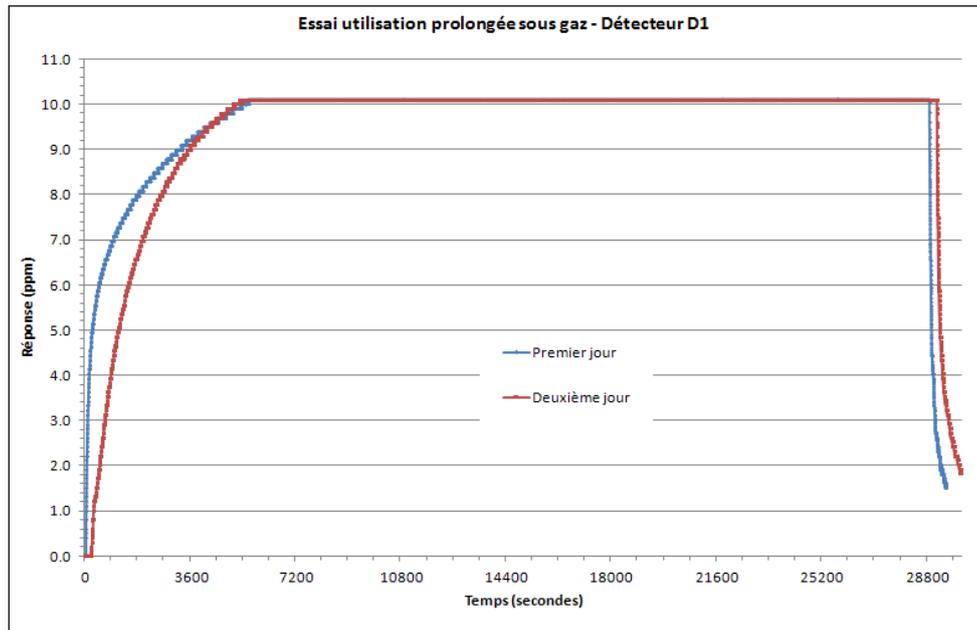


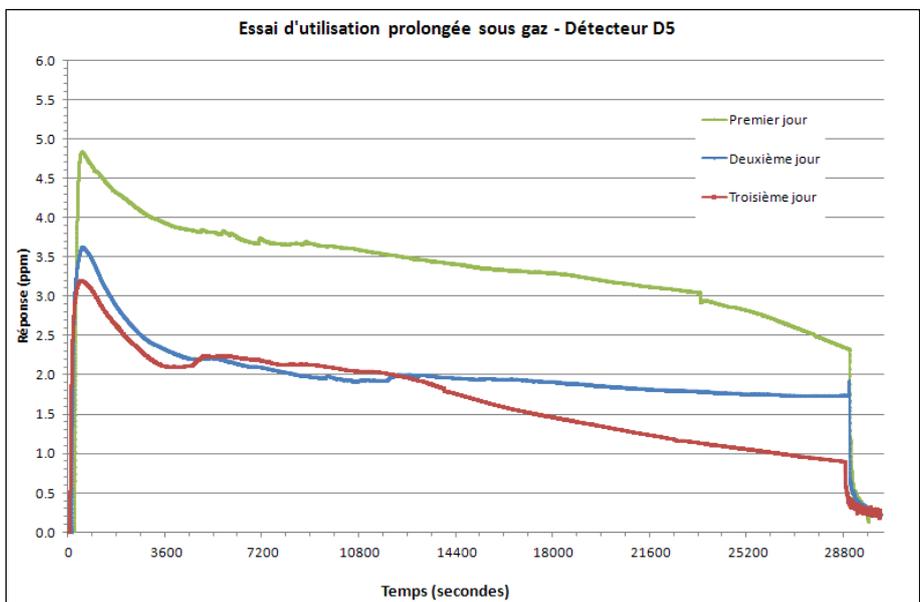
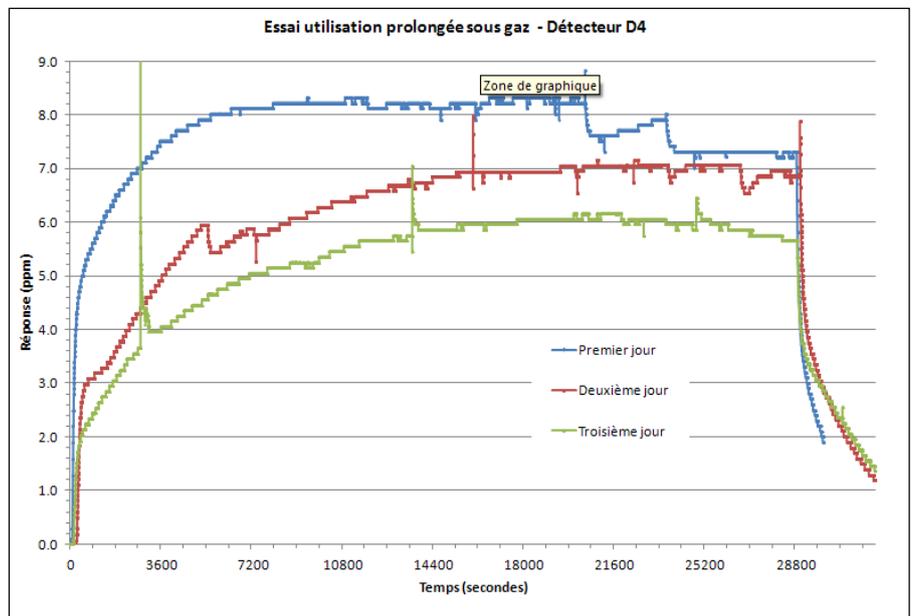
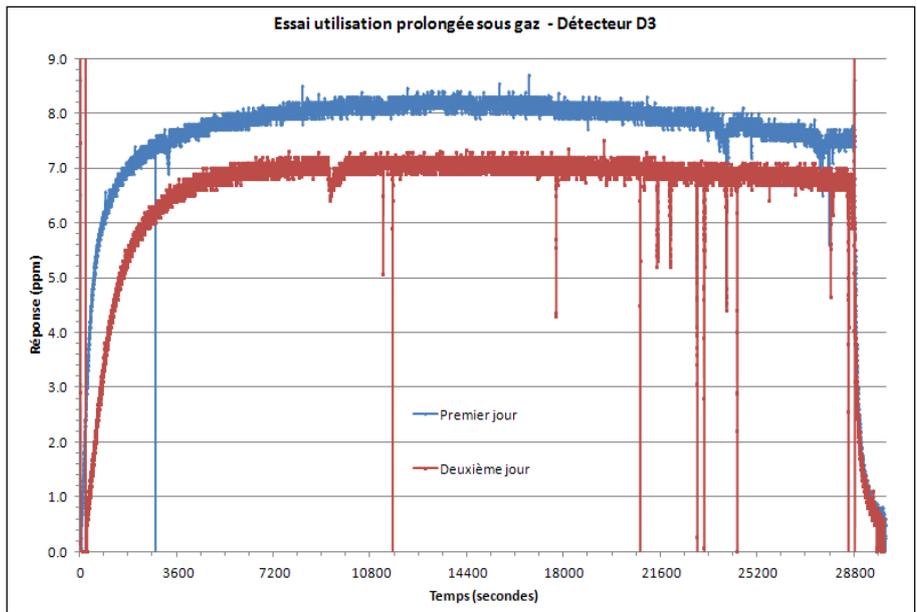


**ANNEXE J. EXPOSITION LONGUE DUREE**



Les résultats des essais sont présentés par détecteur.

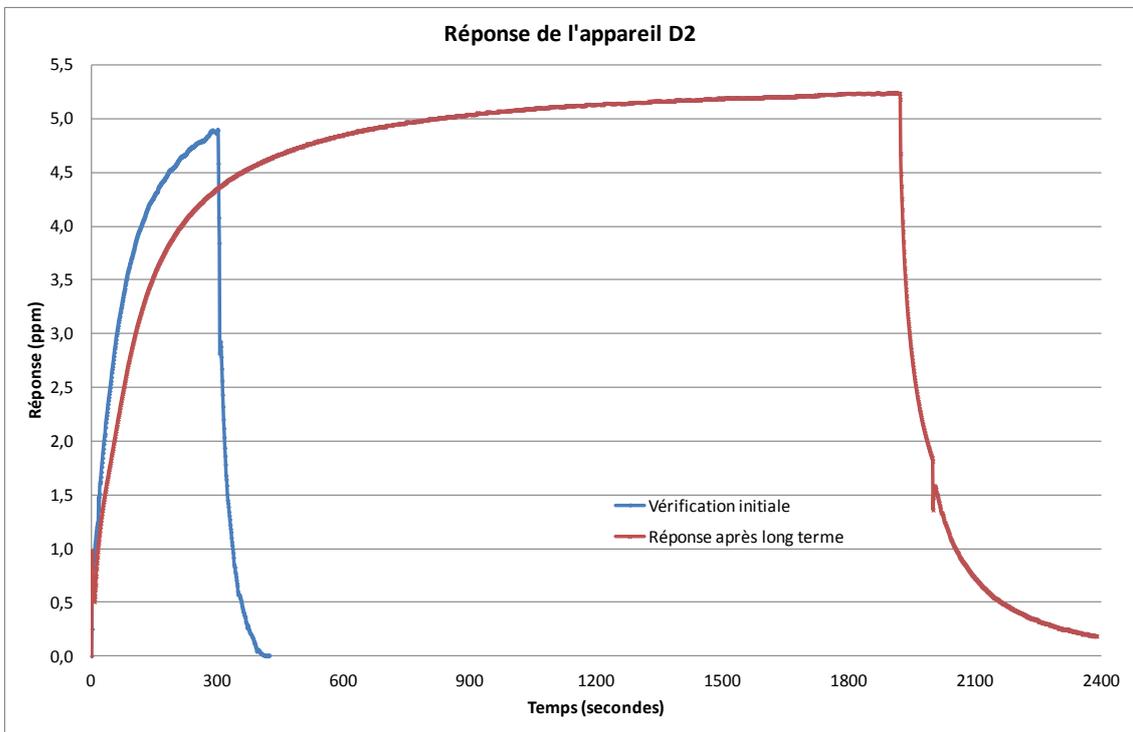
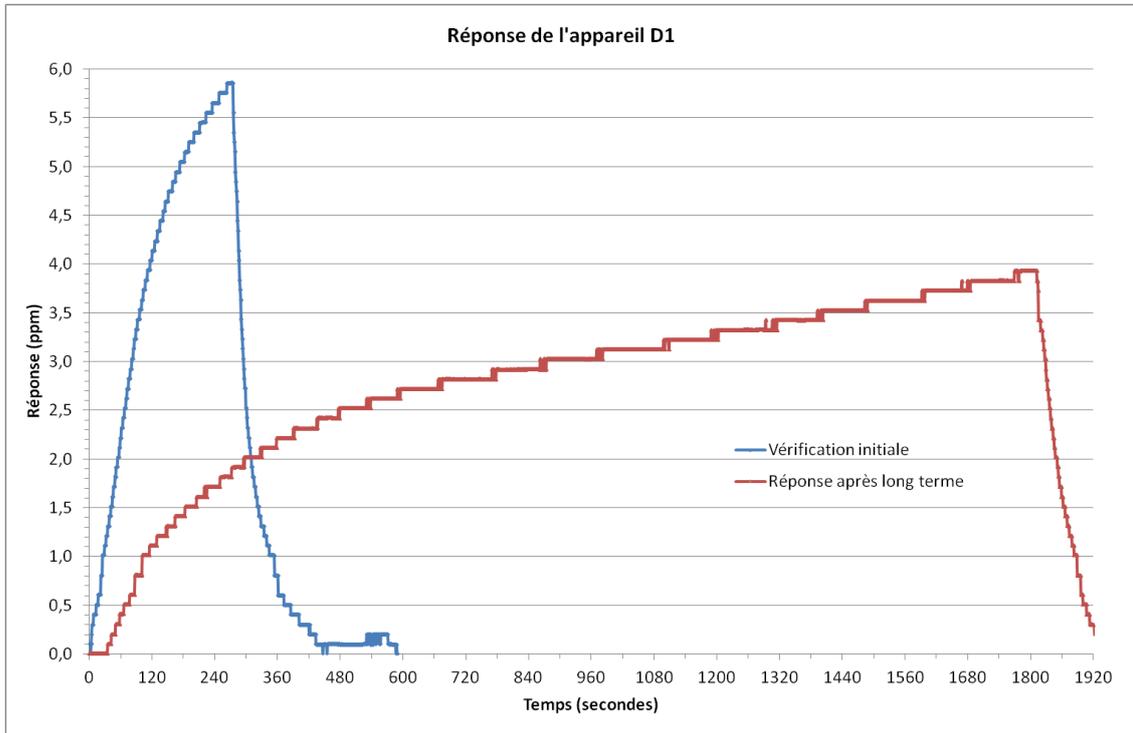


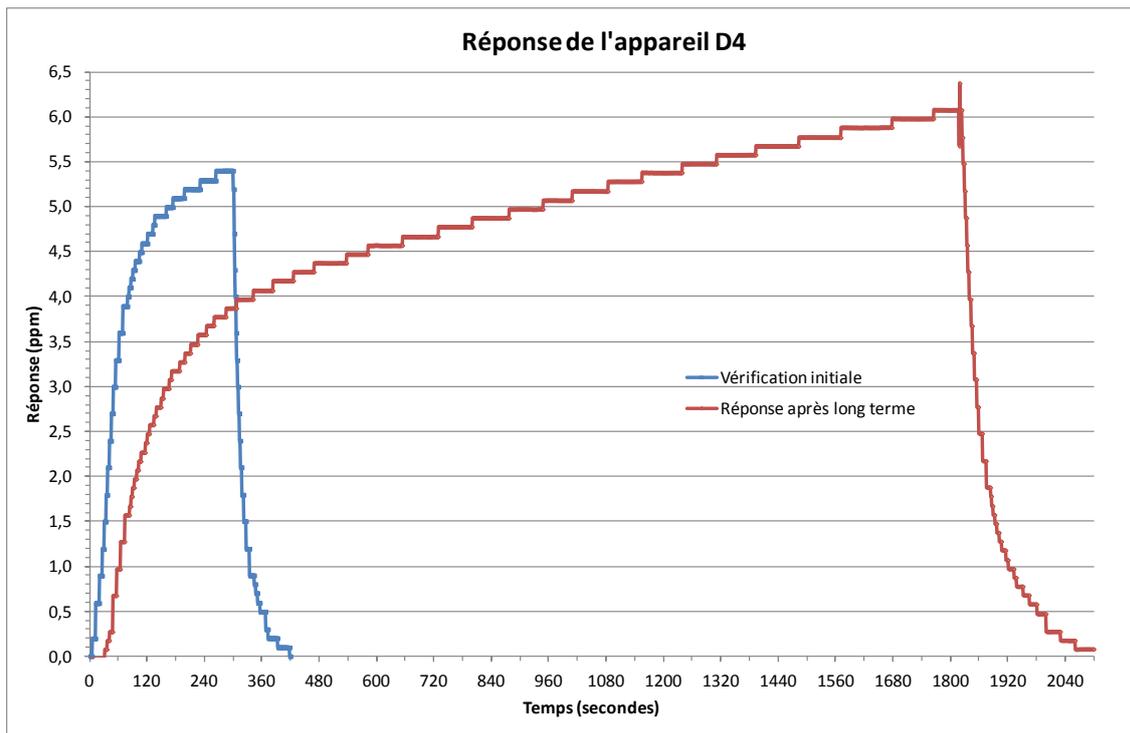
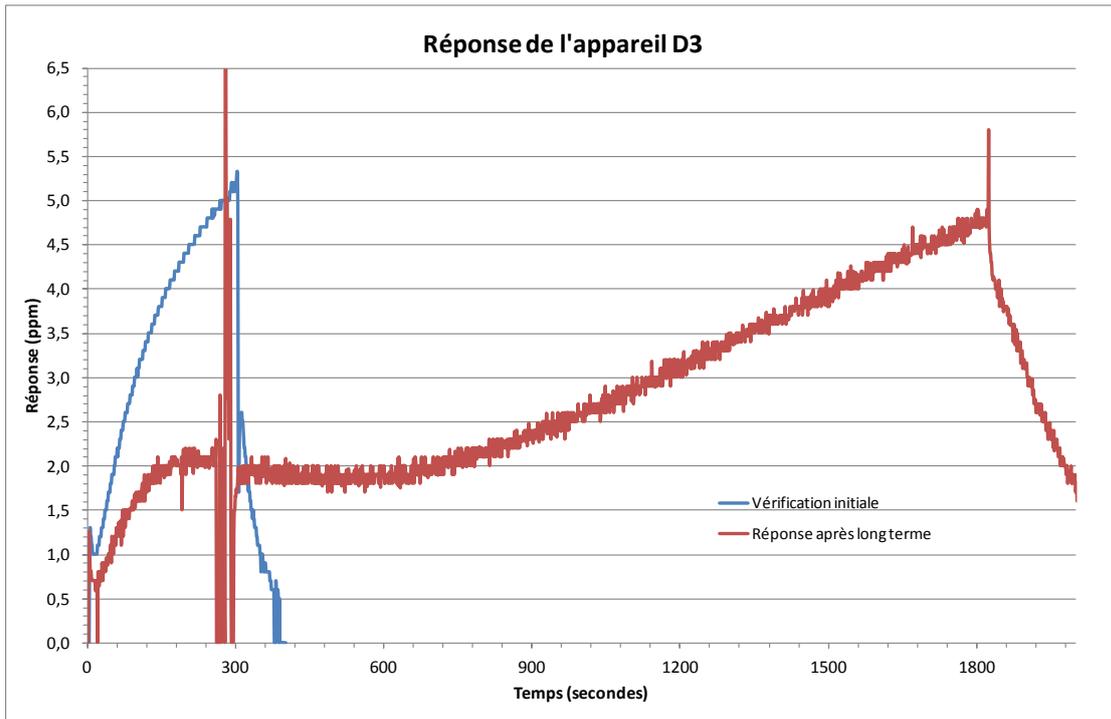


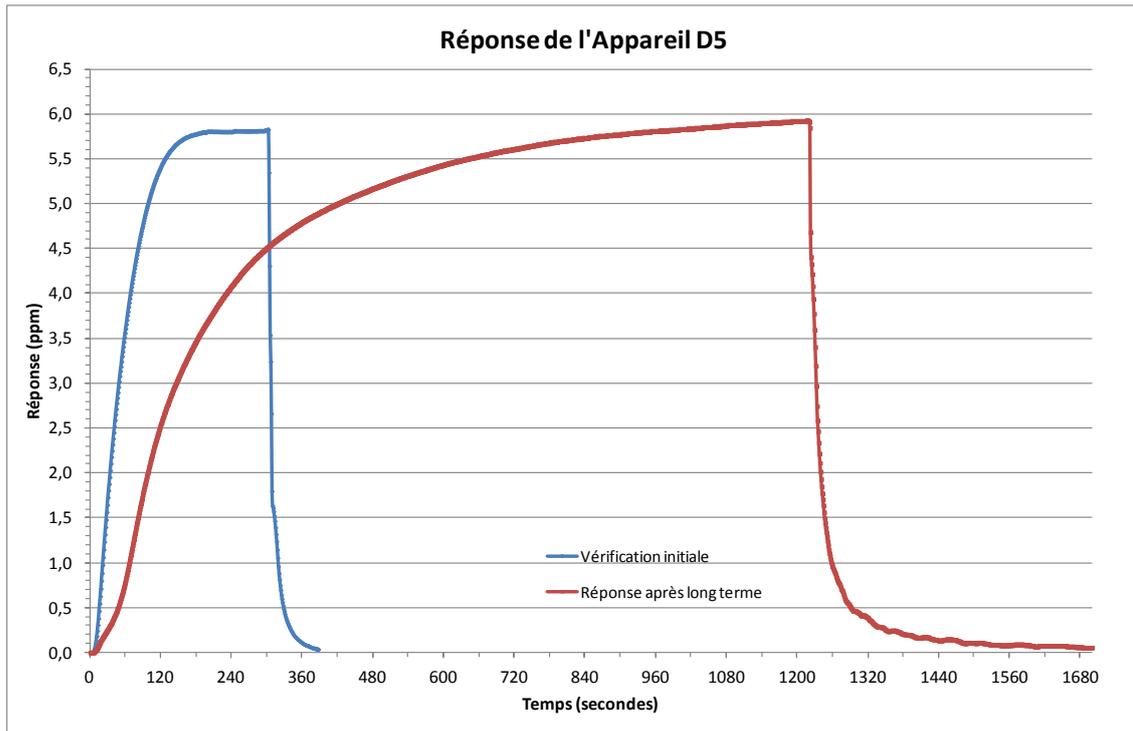
**ANNEXE K.  
COURBES DE L'ESSAI LONG TERME**



Les réponses des détecteurs sont présentées par détecteur.





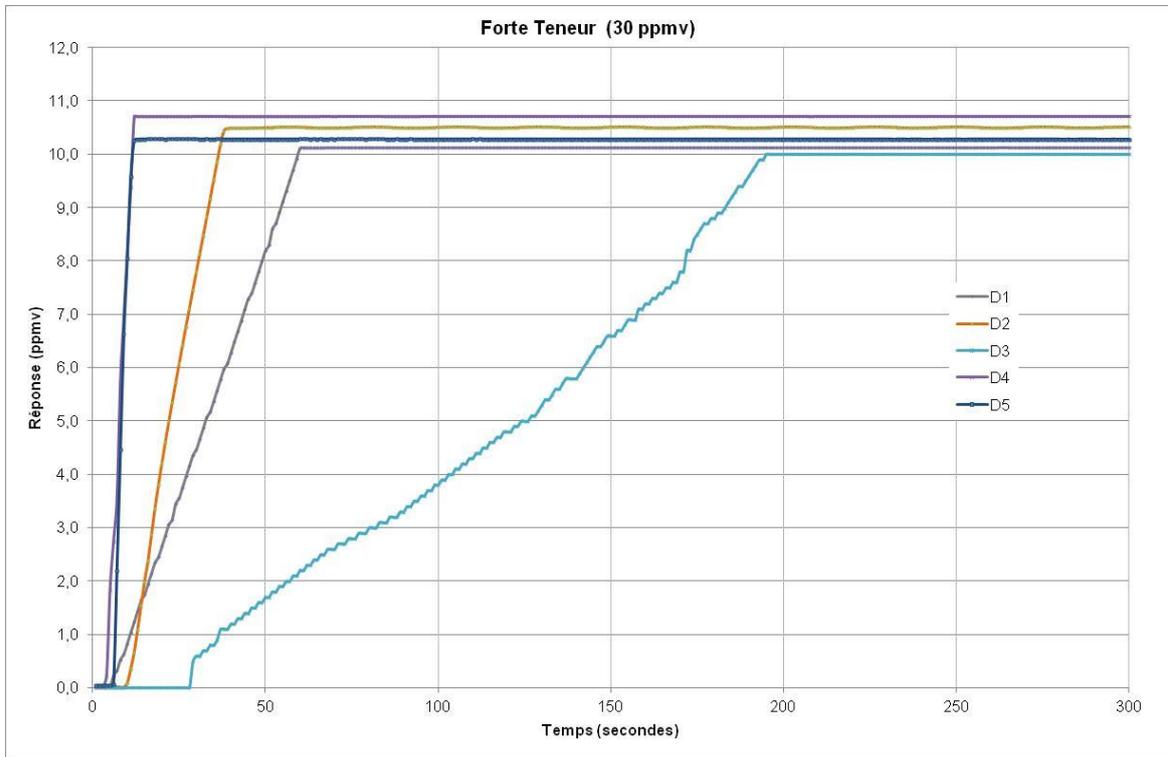




**ANNEXE L.    ESSAI FORTE TENEUR**



Les courbes des essais sont présentées ci-après.

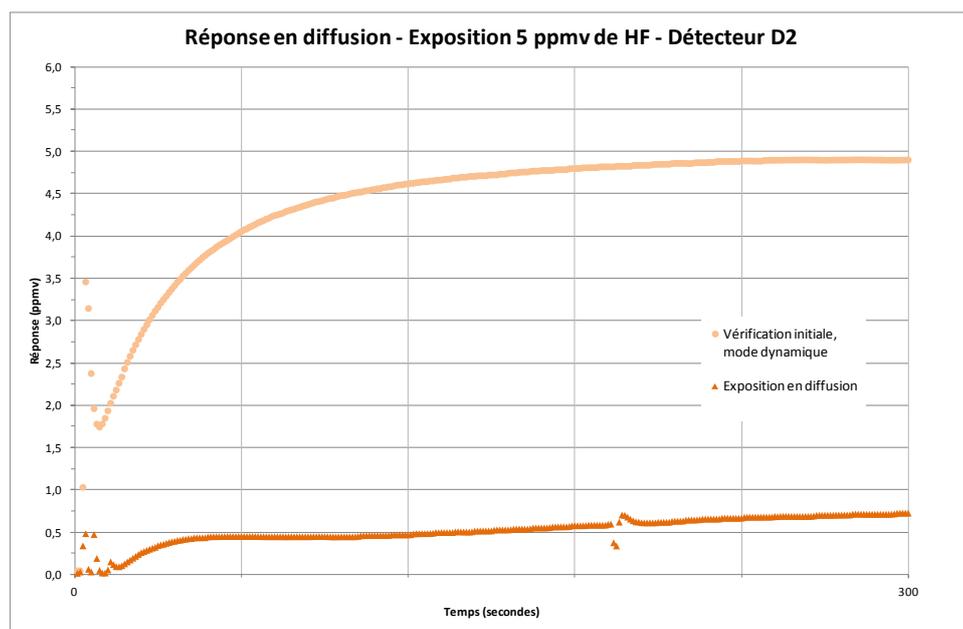
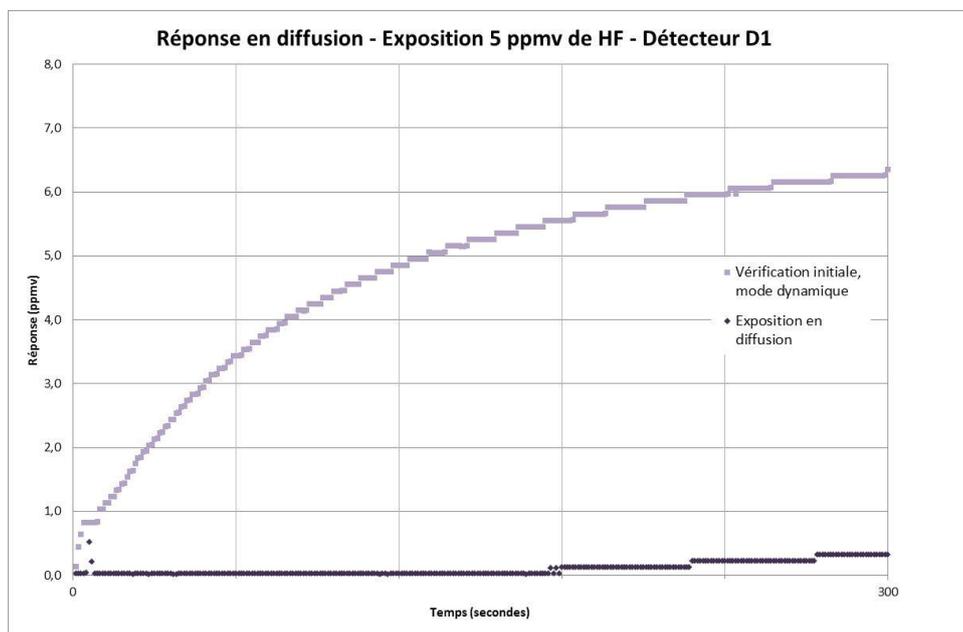


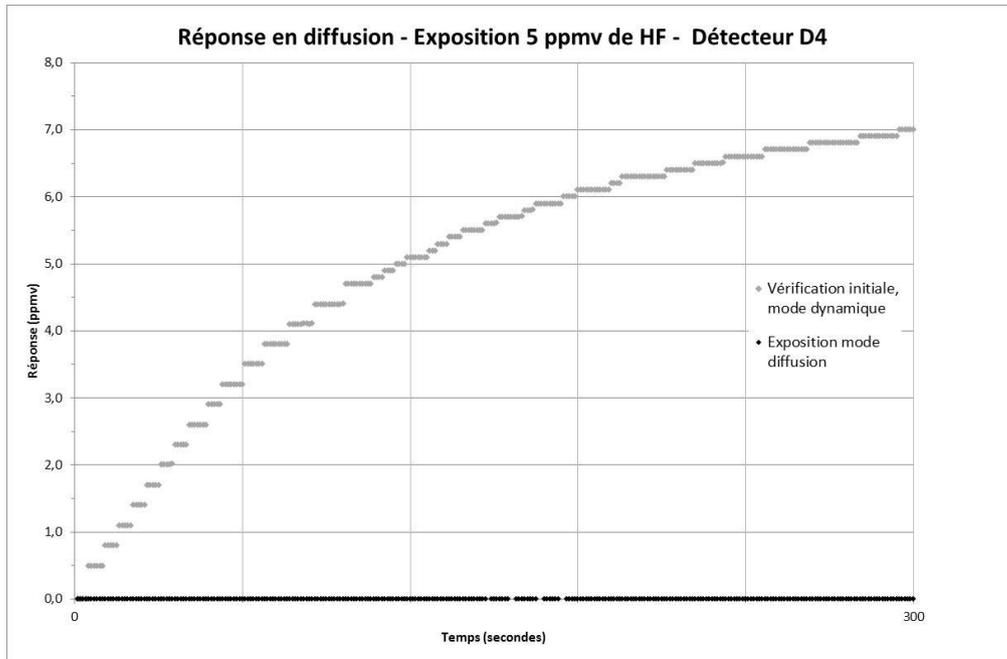
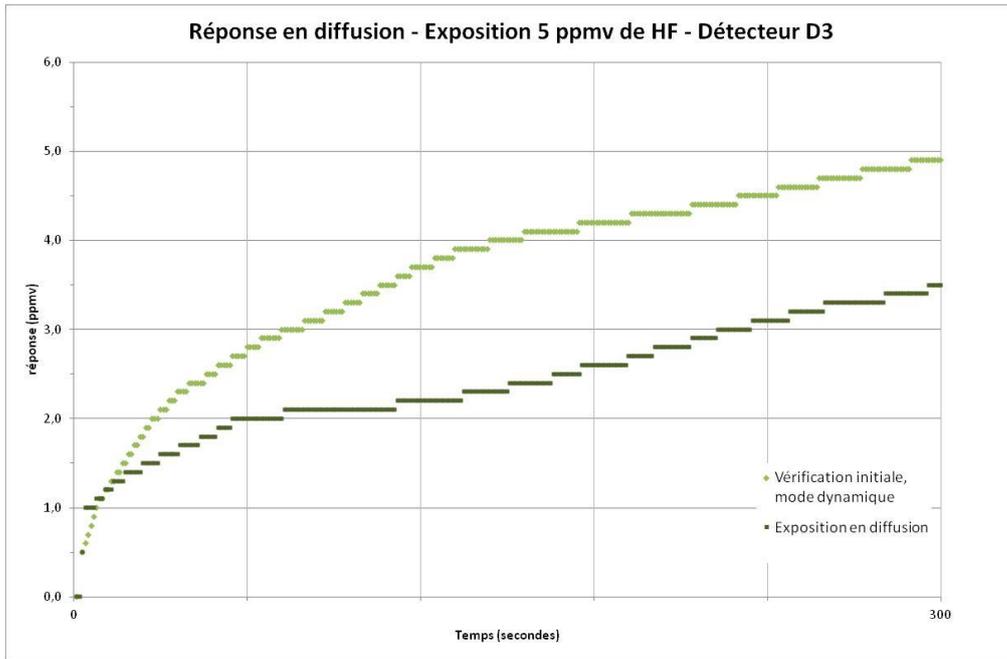


**ANNEXE M. ESSAIS DIFFUSION 5 PPM<sub>v</sub>**



Les résultats des essais pour une exposition à 5 ppm<sub>v</sub> de HF sont présentés en diffusion sont présentés ci-après par détecteur.

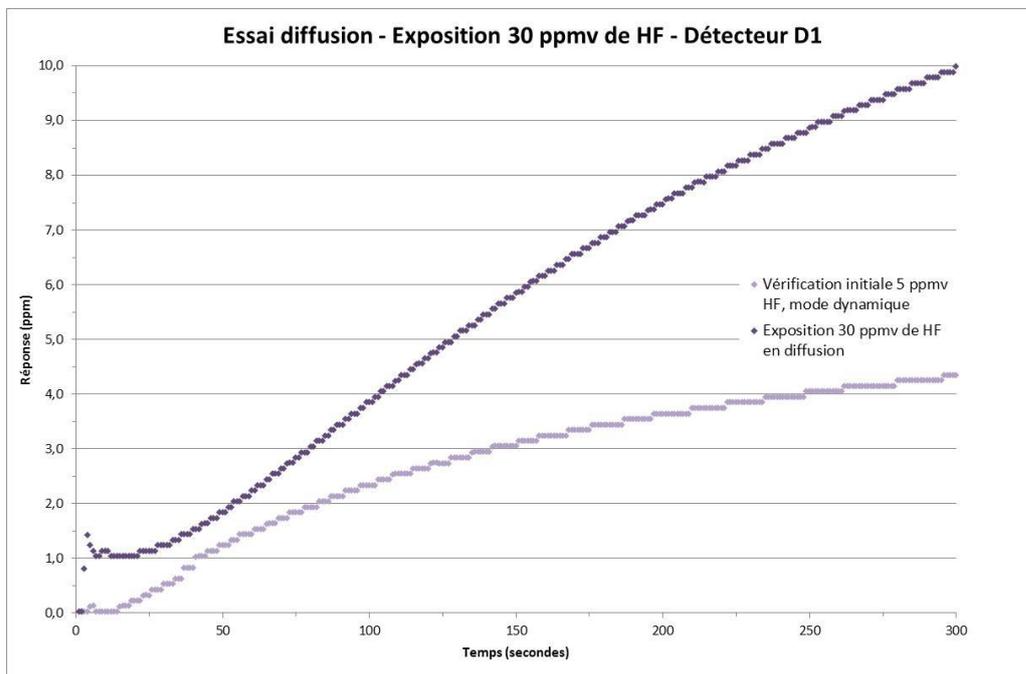


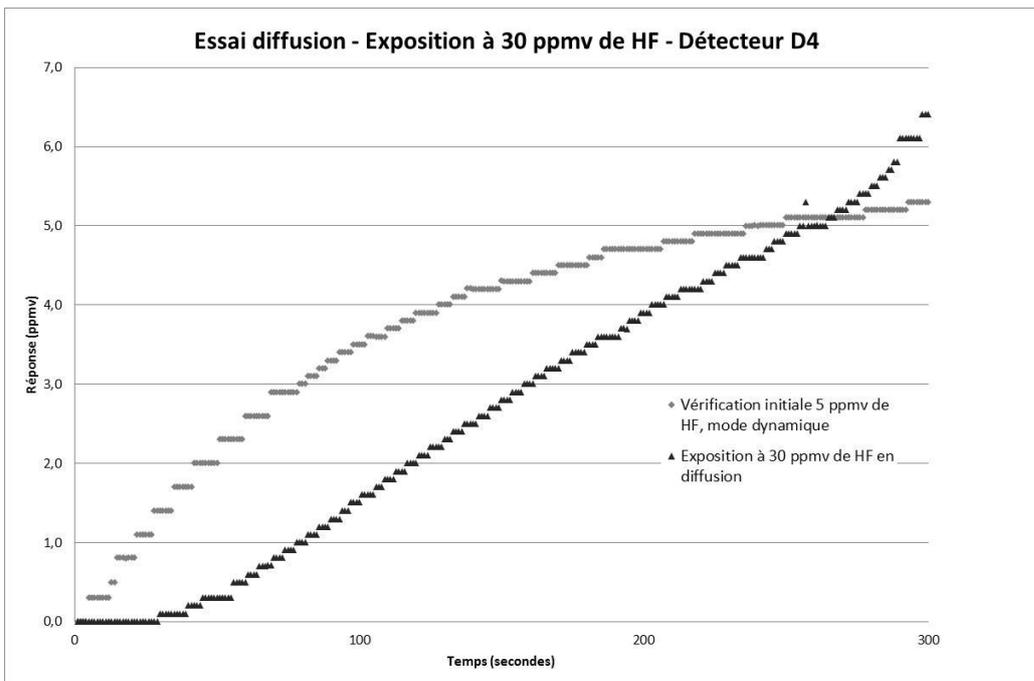
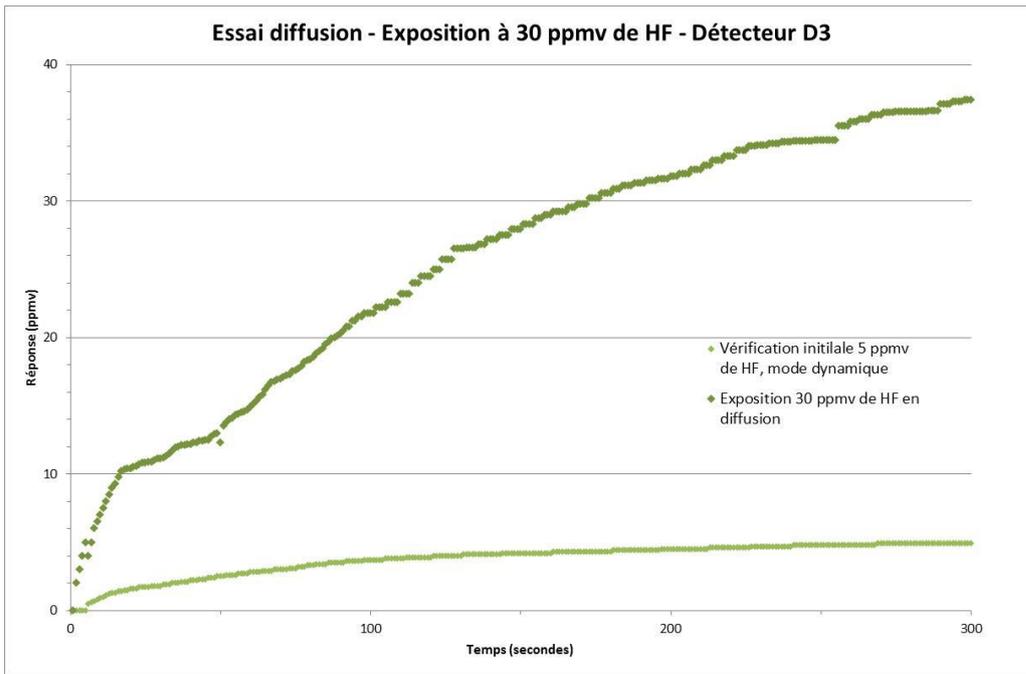


**ANNEXE N.    ESSAIS DIFFUSION 30 PPM<sub>v</sub>**



Les résultats des essais pour une exposition à 30 ppm<sub>v</sub> de HF sont présentés en diffusion sont présentés ci-après par détecteur.

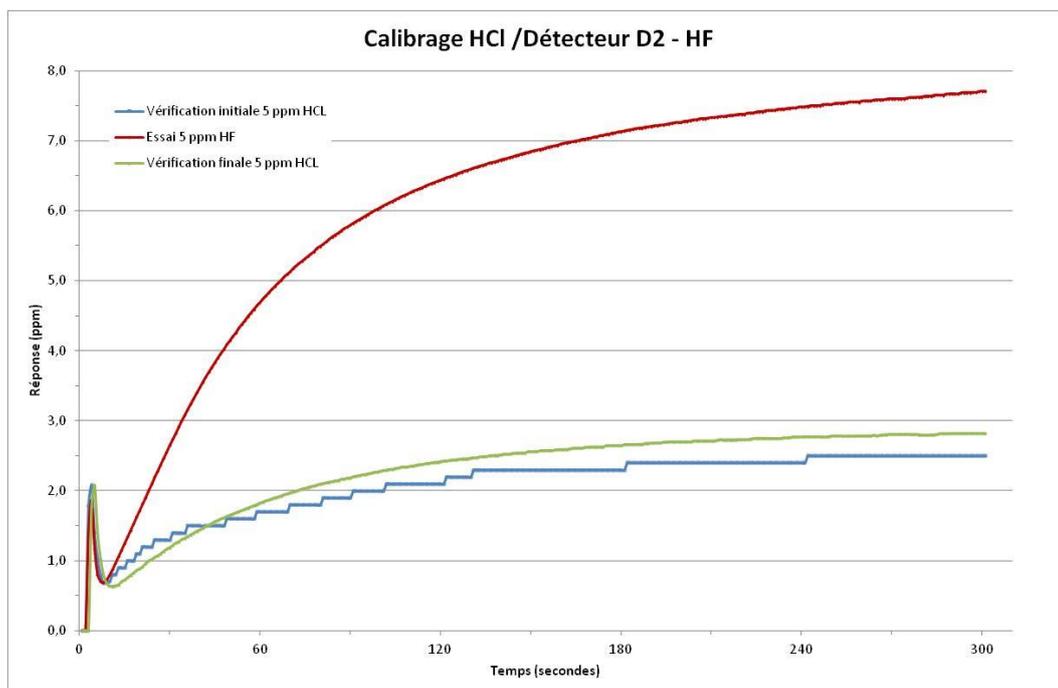
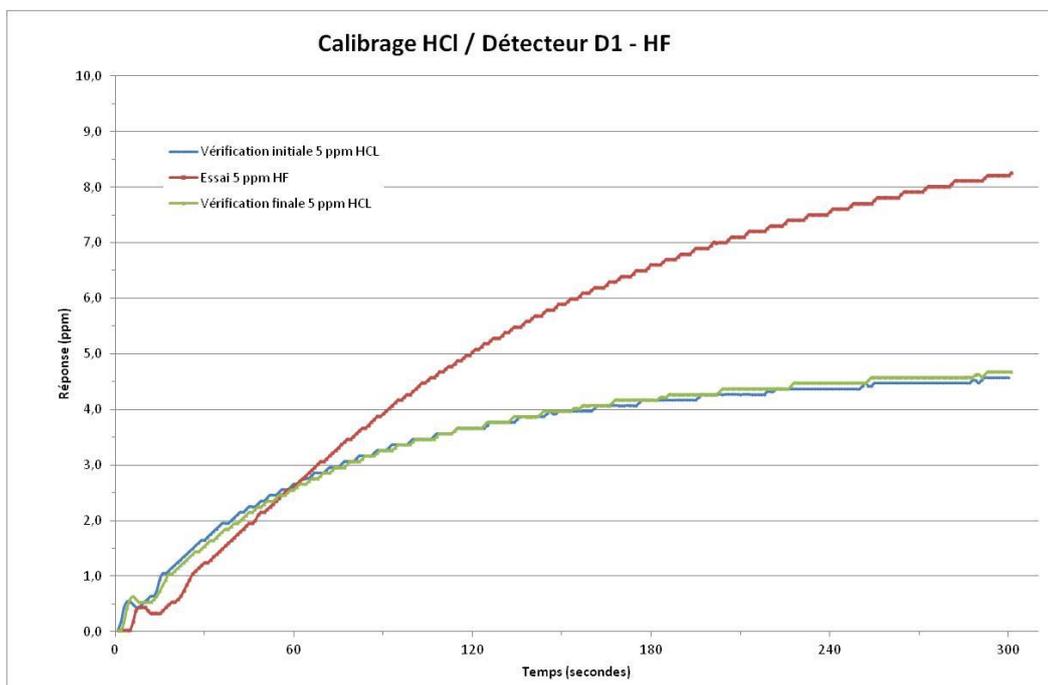




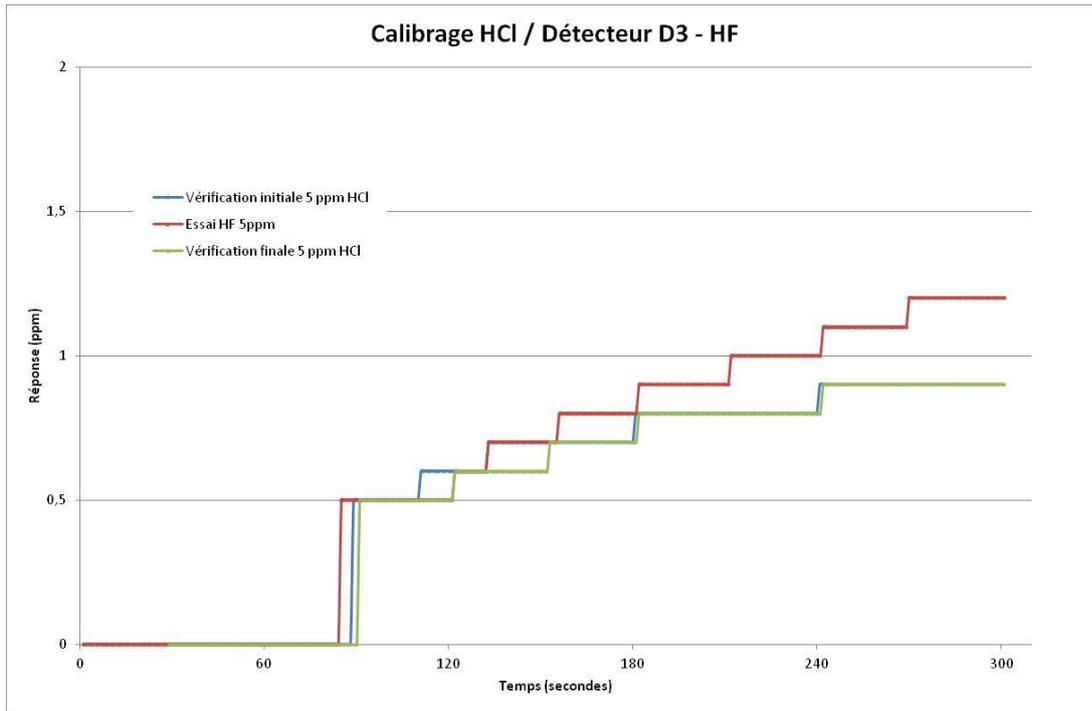
## **ANNEXE O. CALIBRAGE AU HCL**



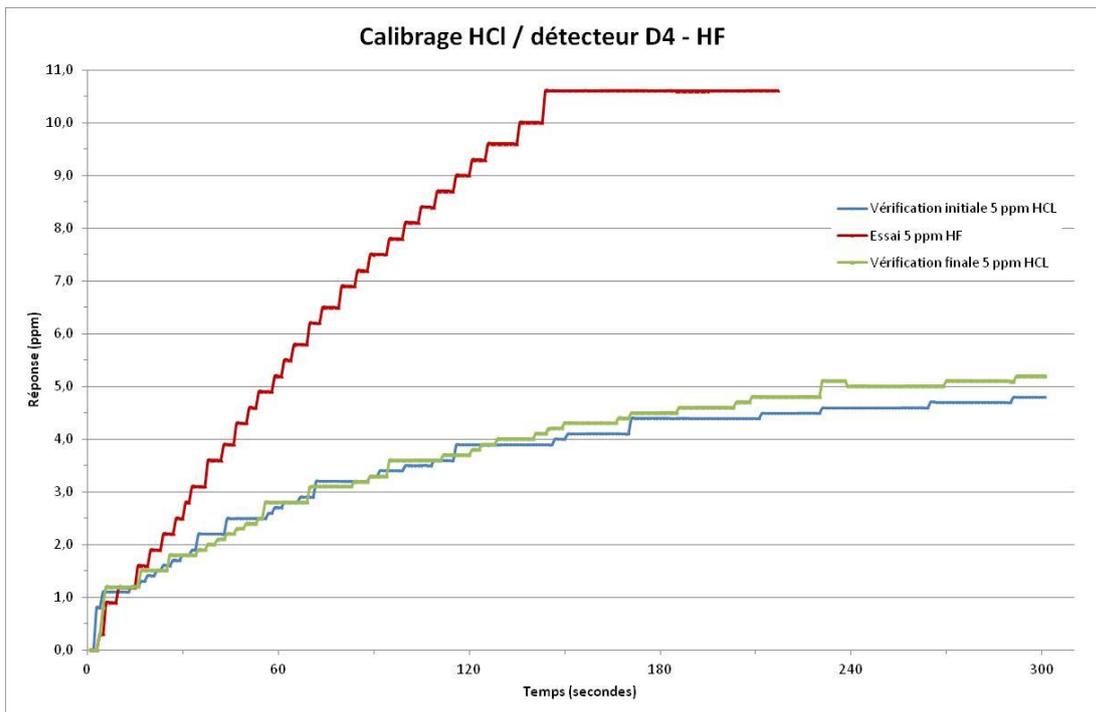
Les courbes des essais sont présentées par détecteur.

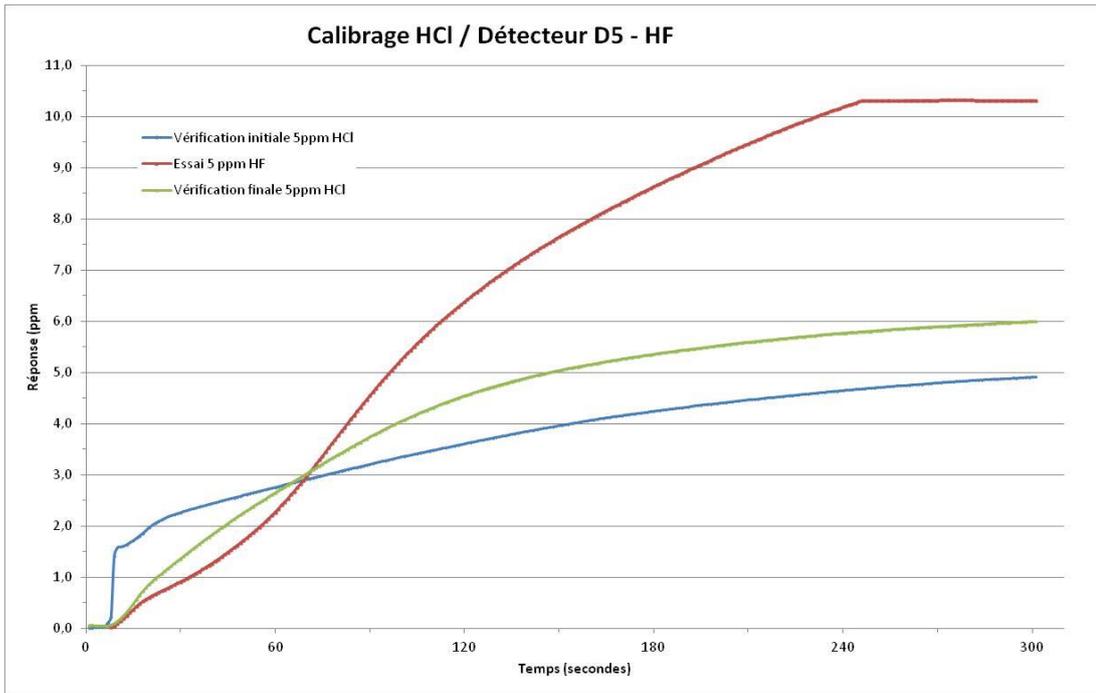


*Note : Le détecteur D2 n'a pas pu être calibré.*



Note : Le détecteur D3 n'a pas pu être calibré.



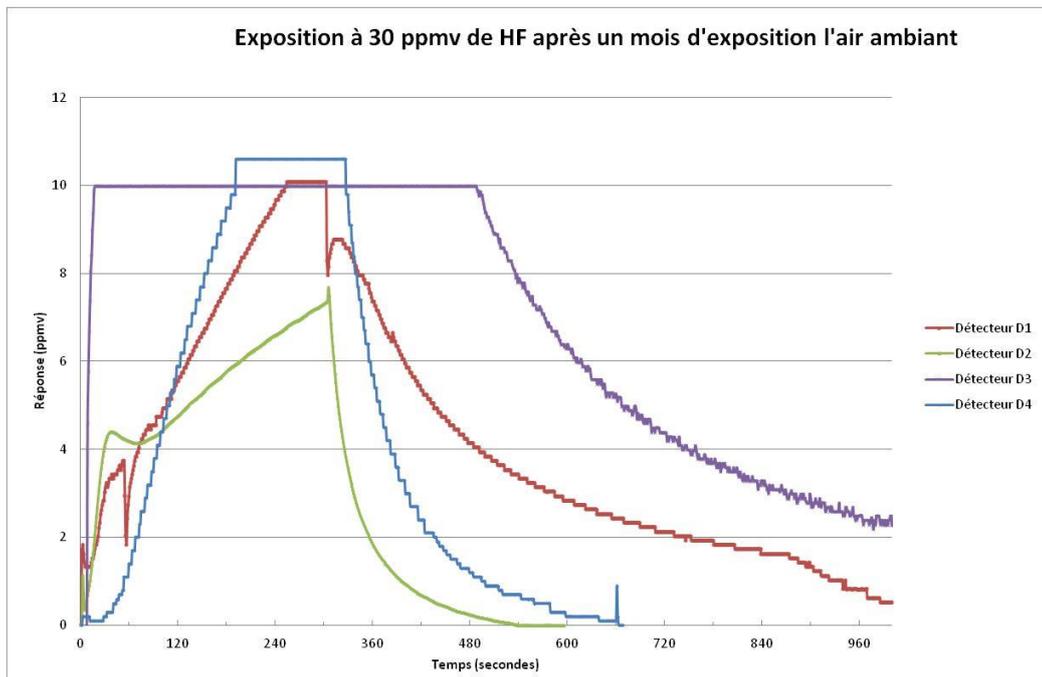




**ANNEXE P.  
ESSAIS LONG TERME EN DIFFUSION**



Les courbes des essais sont présentées par détecteur.





*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](mailto:ineris@ineris.fr) - **Internet** : <http://www.ineris.fr>