

EFFICACITÉ DES CAPTEURS DE SATURATION DE CARTOUCHE DE MASQUES ÉPURANTS POUR LES VAPEURS DE SOLVANTS ORGANIQUES

- Détecteur
- Banc d'essai
- Appareil de protection respiratoire
- Cartouche

► Bruno GALLAND, Thomas DEMEY, Jennifer HENRARD, Patrick MARTIN, INRS, département Ingénierie des procédés

Mesurer en temps réel les composés qui traversent les cartouches d'épuration est un moyen d'estimer l'efficacité d'un appareil de protection respiratoire (APR) contre les gaz et les vapeurs. Des capteurs de gaz à semi-conducteurs, de type résistif (capteurs de saturation), ont été validés en laboratoire à l'aide de bancs d'essais. Leurs performances très intéressantes mettent en évidence le phénomène de saturation des cartouches d'APR autrement appelé « claquage ». Cet article présente les moyens d'essais développés pour cette application, l'examen comparatif des performances des capteurs lors des différentes expositions à des vapeurs de solvants organiques et discute des moyens de les adapter aux dispositifs APR.

EFFICIENCY OF SATURATION DETECTORS FOR ORGANIC SOLVENT MASK PURIFICATION CARTRIDGES

Real-time measurement of compounds passing through purification cartridges is a way of assessing the efficiency of a respiratory protective device (RPD) for gases and vapours. Resistance-type semi-conductor gas saturation detectors were validated in the laboratory using test benches. Their very interesting performance characteristics highlights the RPD cartridge saturation phenomenon, otherwise known as "breakdown". This paper describes the means of testing developed for this application, provides a comparative survey of detector performance for various exposures to organic solvent vapours and discusses ways of adapting these detectors to RPD-based systems.

- Detector
- Test bench
- Respiratory protective device
- Cartridge

Dans la panoplie des équipements de protection individuelle (EPI), les appareils de protection respiratoire (APR) [1] servent à protéger les voies respiratoires des opérateurs contre les polluants chimiques de type gazeux ou particulaires. Or, cette protection décline à mesure que le système filtrant, la cartouche du masque, s'use. Se pose alors la question de l'efficacité de l'APR. Lorsqu'il s'agit d'un dispositif filtrant (protection contre les particules), la réponse est souvent simple : le colmatage du filtre empêche l'opérateur de respirer. Le filtre doit être changé. En revanche, estimer la protection d'un dispositif épurant (protection contre les vapeurs et les gaz)

est beaucoup plus délicat et ne devrait pas relever de l'observation directe. En effet, il ne suffit pas de considérer que la protection est inopérante dès que le porteur sent une odeur à travers son masque. Beaucoup de gaz ou de vapeurs sont inodores ou ont des seuils olfactifs supérieurs aux concentrations pour lesquelles ces substances sont dangereuses [2]. Une fuite légère et progressive de polluant peut aussi provoquer une anesthésie du système olfactif de l'opérateur qui ne sera plus en mesure de le sentir s'il s'insinue dans le masque. Cette manière de faire est tellement imprécise qu'elle peut mettre en danger sa santé. Elle est à proscrire absolument.

Plusieurs méthodes indirectes, plus ou moins précises, doivent donc être utilisées pour estimer la protection réelle de l'APR et prévenir le claquage de la cartouche (il survient lorsque le dispositif épurant est saturé en polluants chimiques qui finissent ainsi par atteindre les voies respiratoires).

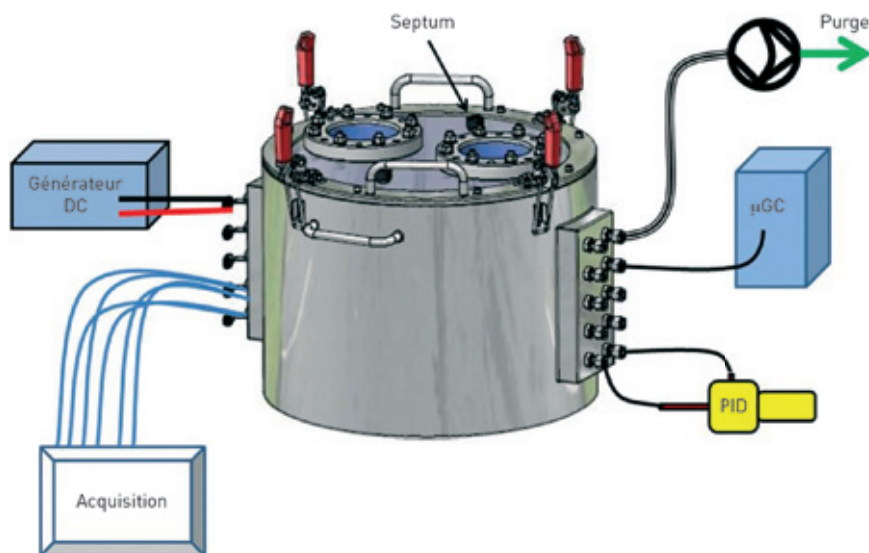
La première méthode indirecte consiste à définir et à mettre en œuvre un planning strict d'utilisation de l'APR déterminé en fonction du temps théorique de claquage de la cartouche [3, 4]. Celui-ci obéit à des modèles physico-chimiques prédictifs et dépend, outre de la cartouche elle-même (quantité et type de matière épurante), de paramètres tels que la fréquence respiratoire de l'opérateur, la température et l'hygrométrie ambiantes, la nature des gaz et des vapeurs, etc. De nombreuses études ont évalué cette méthode et plusieurs outils logiciels permettent de calculer la durée de vie des diverses cartouches selon leurs propres conditions d'utilisation [6]. Malheureusement, la complexité et la diversité des cas ne peuvent pas toutes être simulées et des approximations sont nécessaires pour déterminer la durée théorique de protection respiratoire du dispositif.

La deuxième méthode indirecte consiste à équiper l'APR d'un système de détection de la saturation ou de la fin de vie de la cartouche. Ce détecteur peut être passif ou actif. Sa fonction est d'alerter l'opérateur lorsque l'APR est sur le point de ne plus offrir une protection suffisante contre les polluants. Plusieurs projets de recherche explorant cette thématique ont abouti à des démonstrateurs [5]. Si des cartouches équipées d'indicateurs passifs sont commercialisées pour un nombre limité de cas, aucun système équipé d'un capteur actif de saturation n'est disponible sur le marché à ce jour.

Afin de valider ce concept de capteur de saturation embarqué, un banc d'essais permettant l'exposition de cartouches d'APR à des atmosphères polluées en vapeurs de solvants organiques a été conçu et réalisé. Des capteurs de gaz à oxyde métallique, disponibles dans le commerce, de marque Figaro, ont été testés et ont permis de mettre en évidence le claquage (ou la saturation) des cartouches.

FIGURE 1

Schéma de principe du montage expérimental de l'enceinte de conditionnement et de tests. Un détecteur à photo-ionisation (PID) et un chromatographe en phase gazeuse (CPG) de type μ GC assurent le suivi de la concentration des polluants générés



MOYENS EXPÉRIMENTAUX

Deux moyens d'essais expérimentaux ont été développés pour caractériser en laboratoire les performances métrologiques des capteurs et étudier leur comportement en aval d'une cartouche d'APR exposée à une atmosphère polluée.

Le premier système, ou « enceinte de conditionnement et de tests », est un moyen d'essais dans lequel il est possible de produire, en statique, une concentration connue d'un ou de plusieurs solvants.

Le second système, ou « banc de génération d'atmosphères polluées », est un ensemble dynamique permettant l'exposition à des polluants tout en contrôlant la concentration, mais aussi la température et l'hygrométrie.

ENCEINTE DE CONDITIONNEMENT ET DE TESTS

Initialement conçue pour le conditionnement des capteurs en atmosphère saine, cette enceinte, en acier inoxydable et d'un volume interne de $42,6 \pm 0,8$ l, a été équipée sur son couvercle supérieur de deux septa permettant l'injection contrôlée d'un volume connu de solvant par des micro-seringues (cf. Figure 1).

Un tel volume permet de créer des ambiances contenant un ou plusieurs polluants en phase vapeur dont la ou les concentrations peuvent être déterminées théoriquement. Ces générations se font à une température et une hygrométrie correspondant à celle de l'ambiance du laboratoire, à savoir $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $40 \pm 15\%$.

Un détecteur à photo-ionisation [7], connecté en circuit fermé, et un chromatographe en phase gazeuse transportable permettent le contrôle continu de la concentration en polluants. Un ventilateur assure un brassage de l'air intérieur afin d'homogénéiser et d'accélérer la volatilisation des solvants introduits dans l'enceinte sous forme liquide. Les capteurs testés sont reliés à une carte d'acquisition, elle-même connectée à un ordinateur. Une alimentation de laboratoire fournit l'énergie nécessaire aux différents capteurs évalués.

BANC DE GÉNÉRATION D'ATMOSPHÈRES POLLUÉES

Le banc, dont un schéma de principe est représenté Figure 2, est conçu pour assurer une exposition à un ou plusieurs polluants pour un débit nominal de $30 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$, sa capacité maximale étant de l'ordre de $100 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$.

FIGURE 2

Schéma de procédés du banc de génération

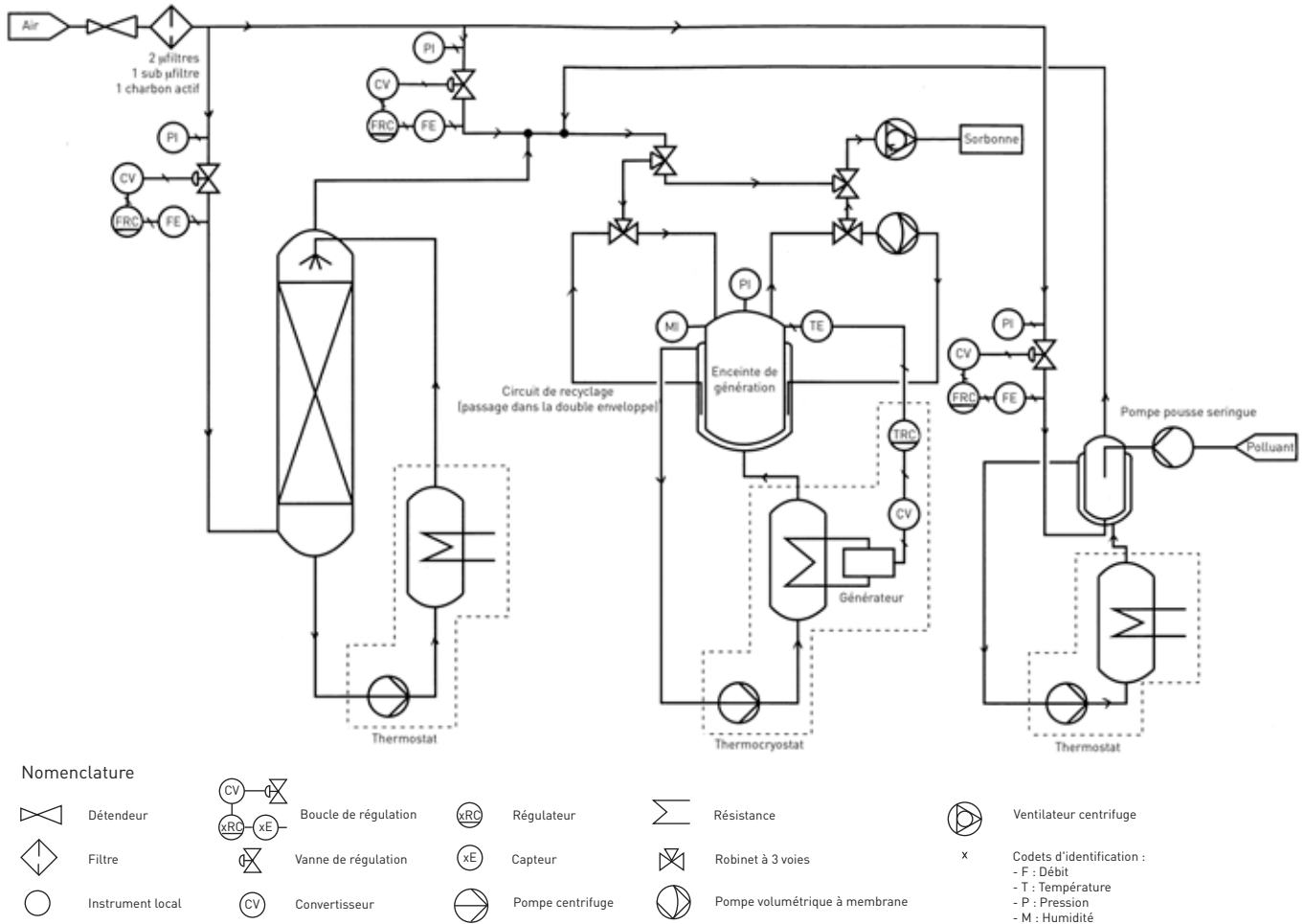


FIGURE 3

Vue d'ensemble du banc d'essais. Le système de génération des polluants placé sous la sorbonne est bien visible

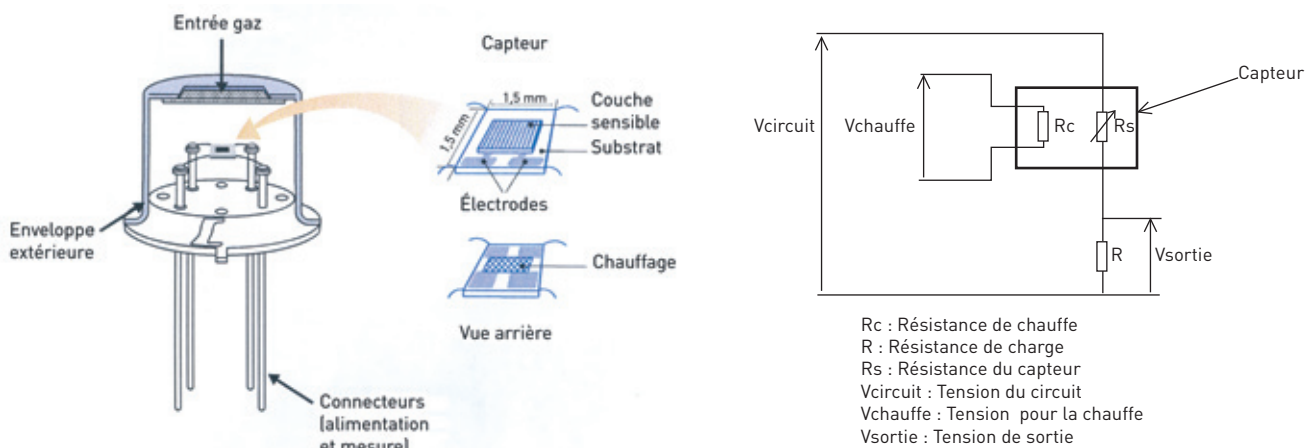


La génération en mode dynamique de l'atmosphère polluée permet, d'une part, de provoquer des claquages de cartouches d'APR et, d'autre part, de tester et d'étalonner des dispositifs de détection ou d'analyse de gaz et de vapeurs. L'installation (cf. Figure 3) est également pourvue d'un circuit de recirculation permettant d'isoler l'enceinte d'exposition du circuit de génération (mode recyclage). Pour des raisons de sécurité, l'ensemble du dispositif est maintenu en légère dépression (de 0,1 à 0,2 mbar) en partie grâce à l'extraction de la sorbonne du laboratoire, à débit variable. Cette dépression est contrôlée par un capteur de pression relative relié à un des points de piquage de l'enceinte.

C'est en mélangeant l'air sec principal, issu du réseau air comprimé filtré et épuré du laboratoire, à un air saturé à 100 % d'humidité que les atmosphères humides sont produites. Chaque débit est contrôlé par son propre régulateur de

FIGURE 4

Capteur à semi-conducteurs et schéma électrique équivalent



débit massique. La saturation à 100 % est obtenue par le passage à contre-courant d'un air sec dans une colonne d'humidification. La vérification de l'hygrométrie est réalisée par deux sondes de type capacitif, la première située à l'intersection physique des débits sec et humide, la seconde plongée dans l'enceinte d'exposition.

Le contrôle de la température de l'enceinte d'exposition est assuré par un thermo-cryostat dont l'eau circule dans la double paroi de l'installation d'essais. Une sonde de température en platine, est placée à l'intérieur du flux pollué.

Les vapeurs polluées sont produites par l'injection d'une solution liquide dans une cellule de vaporisation avec un pousse-seringue programmable. Cette cellule de vaporisation thermostatée est balayée par une fraction de l'air sec, fraction elle-même contrôlée par un régulateur de débit massique.

Enfin, l'enceinte d'exposition est équipée de quatre points de piquage et de quatre traversées étanches utilisées pour la connexion d'un chromatographe en phase gazeuse (CPG) et d'un ou plusieurs détecteurs à photo-ionisation (PID). Cet analyseur et ces détecteurs permettent de surveiller et de quantifier en temps réel la concentration en polluants des atmosphères produites. Les résultats fournis par ces appareils permettent de confirmer les calculs de concentrations théoriques.

CAPTEURS À OXYDES MÉTALLIQUES ET MONTAGE ASSOCIÉ

Pour être validé, un système de détection de saturation de cartouches doit répondre à plusieurs critères :

- dimensions et masses très inférieures à celles de l'ensemble masque plus cartouche ;
- simplicité de fonctionnement et robustesse ;
- coût d'achat le plus faible possible ;
- capacité à détecter un maximum de polluants organiques.

Lors de précédentes études, des tests préliminaires sur des capteurs à semi-conducteurs résistifs à couche métallique (oxyde d'étain, SnO_2) ont été réalisés. Ces capteurs (cf. Figure 4) remplissent les conditions de dimensions, de simplicité de fonctionnement et de coût.

Le principe de fonctionnement de ces capteurs repose sur l'adsorption physique et/ou chimique des molécules de gaz sur la surface de l'élément sensible [8]. Cette adsorption va modifier les propriétés de conduction électrique de la couche sensible du capteur.

L'inconvénient majeur de ces capteurs pour la détection de gaz est qu'ils sont non spécifiques, c'est-à-dire incapables de discriminer plusieurs vapeurs de solvants entre elles.

Mais ce qui les disqualifierait pour cette tâche les rend particulièrement intéressants ici, puisqu'il s'agit de réaliser un capteur de saturation. En effet,

la non-spécificité garantit que le capteur est à même de détecter *tout* polluant qui traverserait la cartouche de l'APR. Le choix s'est donc logiquement porté sur les modèles résistifs (capteurs de la série TGS 26xx de la marque Figaro) pour en qualifier les caractéristiques métrologiques.

La variation de la résistivité électrique correspondant à la réponse des capteurs à des traces de polluants est mesurée par le biais d'une résistance de charge (cf. Figure 4). La réponse expérimentale des capteurs est une tension exprimée en Volts, notée V_{RL} par la suite.

Lors de sa conception, une pièce d'adaptation en laiton, reprenant le pas normalisé, a été installée dans l'enceinte permettant de positionner une cartouche (cf. Figure 5).

Cette pièce d'adaptation est pourvue de deux orifices circulaires recevant des bagues d'étanchéité en Téflon dans lesquelles sont placés deux capteurs Figaro. En aval de ces deux emplacements capteurs, deux piquages permettent de connecter un CPG et un PID afin de suivre la concentration des polluants en sortie de la cartouche. Le claquage de la cartouche, mis en évidence sous la forme d'une courbe de percée, est ainsi enregistré en temps réel par le PID en corrélation avec les mesures du CPG. Un autre PID, placé à l'intérieur de la chambre d'exposition, quantifie la concentration réelle de polluant dans l'environnement de la cartouche. Les valeurs fournies par ce PID sont, elles aussi, couplées aux mesures effectuées par le CPG.

FIGURE 5

Vue de l'intérieur de la chambre d'exposition du banc d'essais et de son adaptation permettant le test des capteurs placés en aval d'une cartouche d'APR



FIGURE 6

Courbe de conditionnement type d'un capteur TGS 2600. La tension augmente brutalement avant de se stabiliser à un palier

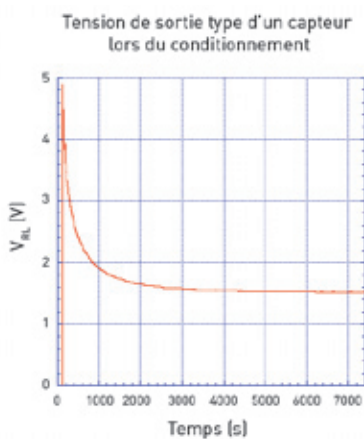


FIGURE 7

Ensemble de neuf capteurs testés simultanément

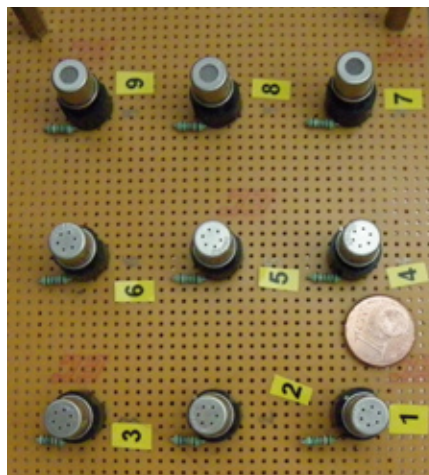
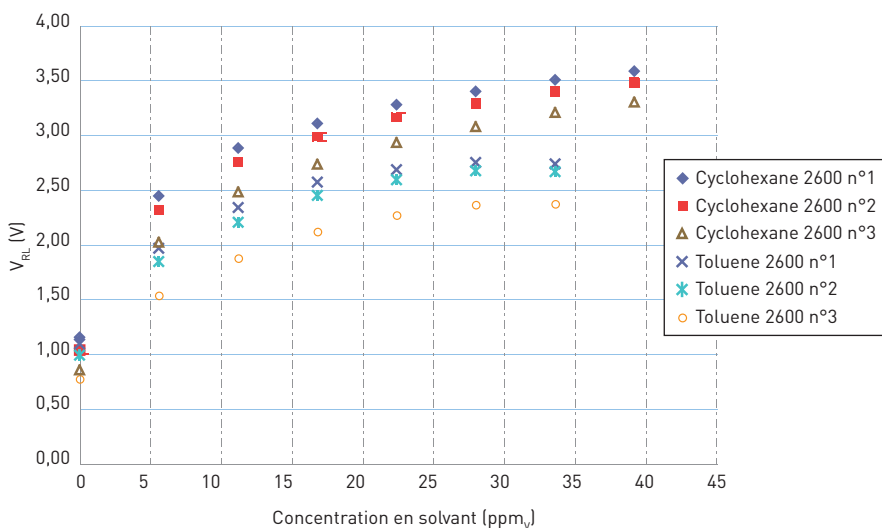


FIGURE 8

Réponse type de trois capteurs TGS 2600 à des expositions au cyclohexane et au toluène



RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Plusieurs modèles de capteurs Figaro ont été caractérisés. Le temps de conditionnement, la réponse à différents solvants et la dispersion ont été déterminés dans l'enceinte de conditionnement et de tests de 42 l.

Le comportement réel en dynamique des capteurs en aval d'une cartouche, et pour des conditions environnementales variables, a été défini en utilisant le banc de génération d'atmosphères polluées.

COMPORTEMENT EN STATIQUE DES CAPTEURS

L'enceinte de conditionnement et de tests a permis de mettre en évidence les temps de conditionnement des capteurs neufs. Plusieurs heures, pendant lesquelles la couche sensible est chauffée en air propre, sont nécessaires (au minimum entre 2 et 4 heures) pour favoriser la désorption de polluants déjà présents. Cette préparation effectuée, la réponse des capteurs à de l'air propre se stabilise autour de 1 à 1,5 V (cf. Figure 6). La tension d'alimentation est de 5 V_{DC}.

Les capteurs ont été exposés à différentes vapeurs de solvants¹ pour des concentrations maximales de l'ordre de 50 – 100 ppm_v². Un montage permettant le test simultané de neuf capteurs a été réalisé (cf. Figure 7).

Les essais statiques ont montré que ces capteurs ont une réponse non linéaire, de type puissance mais surtout qu'une exposition à une faible concentration, de l'ordre de 5 ppm_v, entraîne une augmentation de la tension de sortie supérieure à 1 volt (cf. Figure 8).

Cette figure illustre certains points importants :

■ les capteurs n'ont pas la même sensibilité à tous les solvants. Ainsi, il est clair que les modèles TGS 2600 sont plus sensibles aux vapeurs de cyclohexane qu'à celles de toluène ;

¹ Isopropanol, acétate d'éthyle, acétone, éthanol, toluène, cyclohexane.

² ppm_v : partie par million volumique.

■ pour un même polluant, des capteurs de même modèle, ayant subi les mêmes essais, présentent des réponses légèrement différentes. Cette dispersion est imputable aux tolérances des procédés de fabrication ;

■ les capteurs sont sensibles à tous les solvants générés expérimentalement ;

■ le seuil de détection est très inférieur à 5 ppm_V pour ces essais.

CLAQUAGE DE CARTOUCHES EXPOSÉES À DIFFÉRENTS SOLVANTS

Les capteurs ont été placés en aval d'une cartouche d'APR et sont laissés sous tension durant toute la durée de leur fonctionnement. Les essais réalisés montrent que la durée de vie des capteurs est supérieure à six mois, sachant que chaque capteur a détecté plusieurs dizaines de claquages de cartouches. Aucun phénomène d'hystérésis notable n'a été observé quoique la tension de sortie du capteur en air propre ait tendance à baisser au cours du temps, donc en fonction du vieillissement de la couche sensible. Cependant, le mode opératoire utilisé imposait de cesser les expositions aux polluants dès le claquage détecté, plus précisément dès que la concentration mesurée en aval de la cartouche dépassait une dizaine de ppm_V.

Pour chaque essai, les capteurs ont été exposés quotidiennement à des polluants organiques durant une période de quelques minutes à quelques dizaines de minutes tout au plus.

Les Figures 9 et 10 illustrent deux des nombreux claquages de cartouches obtenus.

Sur ces graphes types, les signaux issus des capteurs Figaro et du PID de référence sont superposés de manière synchronisée. Les courbes mettent en évidence les propriétés métrologiques des semi-conducteurs :

■ seuil de détection très bas, inférieur au ppm_V de polluant ;

■ temps de réponse de l'ordre de la seconde ;

■ sensibilité à tous les polluants injectés dans la chambre.

Lors du claquage de la cartouche, les tensions des capteurs à semi-conducteurs augmentent rapidement jusqu'à saturation de leur couche sensible.

FIGURE 9

Courbe de claquage type d'une cartouche d'APR exposée à du cyclohexane. Le passage des polluants est détecté à la fois par les capteurs de saturation et par le PID servant de référence

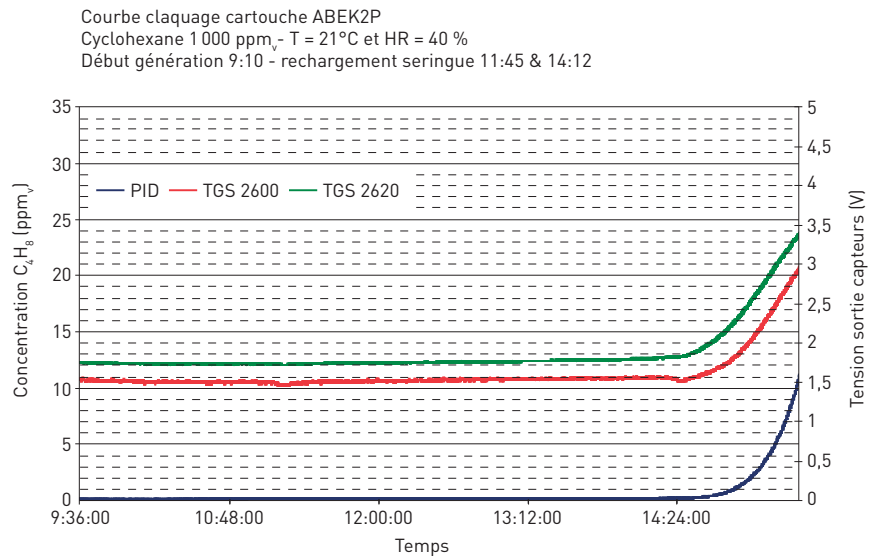
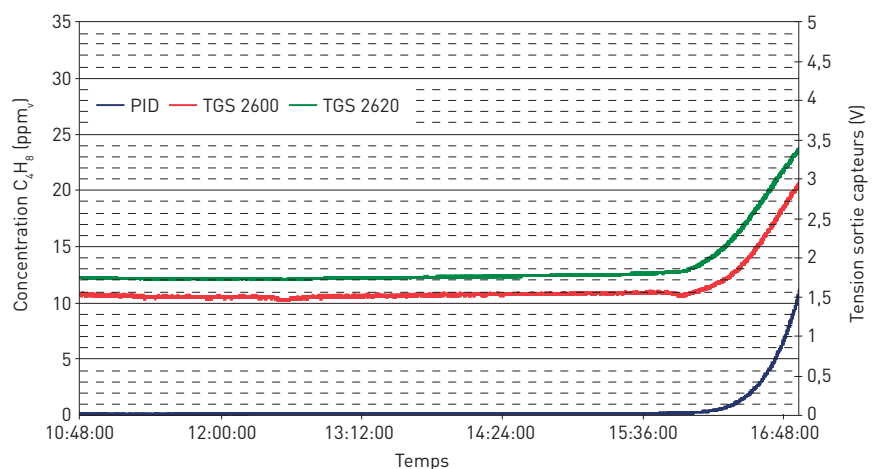


FIGURE 10

Claquage d'une cartouche exposée à de l'isopropanol

Courbe claquage cartouche AB2P
Isopropanol 1 000 ppm_V - T = 24,5°C et HR = 31,6 %
Début génération 9:45 - rechargement seringue 12:20



Avant qu'il survienne, la ligne de base du signal des capteurs est constante.

Il faut noter que cette ligne de base est sensible aux paramètres environnementaux, température et hygrométrie de l'atmosphère dans laquelle la cartouche est plongée. De nombreux essais menés à des températures allant de 10 à 40°C et à des taux d'humidité relative de 5 à 80 % ont montré que cette variation de la ligne de base est acceptable et que le passage des polluants à travers la cartouche reste facilement détectable.

DISCUSSIONS/ PERSPECTIVES

Les différents essais ont validé le choix du type de capteur comme détecteur de saturation des cartouches utilisées pour la protection contre les vapeurs organiques (type A ou AX).

Il reste à réfléchir aux moyens de les intégrer dans les APR en répondant aux quatre questions suivantes :

- Où placer le capteur ?
- Comment l'alimenter ?
- Quel circuit électronique de détection choisir ?
- Comment informer l'opérateur du claquage de sa cartouche ?

Il n'y a que trois réponses possibles à la première question, celle de l'implantation du capteur : l'installation dans le masque, dans la cartouche ou dans une pièce d'adaptation intermédiaire (cf. *Figure 11*). Cette dernière peut s'insérer entre le masque et la cartouche par un pas de vissage normalisé. Elle sera équipée d'une bague en Téflon qui reçoit le capteur.

Concernant l'alimentation du capteur, sa consommation électrique est de l'ordre de 40 mA, soit 200 mW. Une batterie, identique à celle des téléphones portables, serait à même d'alimenter le dispositif de détection de claquage durant plus d'une journée (cf. *Figure 12*).

Pour le choix du circuit de détection, trois options se présentent :

- le dépassement d'un seuil de tension, fixé par exemple à 3,5 V, pour s'affranchir des fluctuations de la ligne de base variable selon la température et l'humidité ;
- une brutale variation de cette tension *via* un circuit dérivateur ;
- les deux combinées : dépassement d'un seuil et variation brutale de la tension de sortie du capteur.

Pour répondre à la dernière question, celle de l'alarme, la détection de la saturation pourrait déclencher soit un signal sonore, soit un signal lumineux soit les deux à la fois.

La conception d'un prototype doit tenir compte de deux points supplémentaires : la recharge de la batterie du capteur embarqué et le test de son bon fonctionnement. Ces deux opérations pourraient être réalisées dans une station de charge et de vérification comparable aux stations de « bump test » commercialisées par les fabricants de détecteurs de gaz portables.

FIGURE 11

Exemple de pièce d'adaptation équipée d'un logement pour un capteur



CONCLUSION

Les essais réalisés ont mis en évidence la viabilité du concept de détecteur de saturation embarqué. Les capteurs à oxyde métallique de marque Figaro, notamment les modèles TGS 26xx, présentent des performances très intéressantes pour cette application, leur non-spécificité - un défaut pour la détection des gaz - leur garantissant une excellente sensibilité pour la détection de la percée des cartouches. De plus, leur seuil de détection, inférieur au ppm_v, permet d'assurer la sécurité de l'opérateur puisque l'alarme pourra se déclencher dès le début du phénomène de claquage. Leur faible coût, leur facilité de montage et leur bonne durée de vie sont des avantages certains pour la réalisation d'un détecteur de saturation.

La nécessité de leur utilisation est une évidence puisqu'un tel détecteur garantirait l'efficacité des appareils de protection respiratoire.

Le choix d'inclure le capteur dans une pièce intermédiaire semble être la meilleure solution. En effet, intégrer le capteur dans la cartouche ne serait pas viable économiquement car sa durée de vie est très largement supérieure à celle de la cartouche. De plus, des problèmes de masse et de place disponible se présenteraient. Inclure le capteur dans la pièce faciale serait également complexe, notamment pour des demi-masques.

FIGURE 12

Exemple de batterie pouvant alimenter le capteur pendant plus de 8 heures



A contrario, un capteur inclus dans la pièce faciale pourrait mettre en évidence les fuites au visage, synonymes d'un manque d'étanchéité du dispositif (mauvais port du masque, masque inadapté à la morphologie de l'opérateur...).

Une importante phase d'ingénierie est encore nécessaire avant d'aboutir à un démonstrateur. Les questions de sûreté de fonctionnement seront également à traiter de manière exhaustive. Des essais complémentaires devront être réalisés pour valider le comportement des capteurs en présence d'un débit sinusoïdal simulant la respiration humaine. Ces points sont en cours d'étude et un prototype devrait être disponible à l'horizon 2012.

En parallèle, la poursuite du développement d'un logiciel mathématique pour la détermination théorique du claquage d'une cartouche reste une voie également privilégiée et complémentaire des travaux exposés dans cet article. Un tel outil logiciel, en cours de développement à l'INRS, devra cependant prendre en compte les effets de cycles d'utilisation des APR (expositions intermittentes), les effets de la respiration humaine (sinusoïdal) et les mélanges de polluants.

Reçu le : 02/09/2010

Accepté le : 28/09/2010

POINTS À RETENIR

- Mesurer en temps réel les composés qui traversent les cartouches d'épuration est un moyen d'estimer l'efficacité d'un appareil de protection respiratoire (APR) contre les gaz et les vapeurs.
- Les essais réalisés ont mis en évidence la viabilité du concept de détecteur de saturation embarqué.
- Leur utilisation garantirait l'efficacité des APR.
- Certains points restent à étudier et un prototype devrait être disponible courant de l'année 2012.

BIBLIOGRAPHIE

[1] HURE P. - Les appareils de protection respiratoire. INRS, 2002, ED 780.

[2] FALCY M., MALARD S. - Comparaison des seuils olfactifs de substances chimiques avec des indicateurs de sécurité utilisés en milieu professionnel. INRS, *Hygiène et sécurité du travail*, 2005, ND 2221, pp. 7 - 21.

[3] WOOD G. O. - Estimating service lives of organic vapor cartridges. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1994, 55, pp. 11 - 15.

[4] WOOD G. O. - Estimating service lives of organic vapor cartridges II: a single vapor at all humidities. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2004, 1, pp. 472 - 492.

[5] FAVAS G. - End of Service Life Indicator (ESLI) for Respirator Cartridges. Part I: Literature Review. Australian Government, Department of Defense. DSTO - TN - 0657, July 2005.

[6] COSSEMENT D., BELLASFART I., DUBOIS P.-D., BOSE T., LARA J., DROLET D., LEMAY F., FORTIN Z. - Mise au point et validation d'un outil de calcul du temps de service des cartouches filtrantes pour vapeurs organiques - Études et recherches/Rapport R-542, Montréal, IRSST, 2008, 70 pages.

[7] GALLAND B., COURTOIS B. - Les détecteurs portables à photo-ionisation pour la sécurité et l'hygiène des lieux de travail. INRS, 2009, ED 6053.

[8] BARSAN N., KOZIEJ D., WEIMAR U. - Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors and Actuators B*, 121 (2007), pp. 18 - 35.