

Notes techniques

ÉVALUATION DES PERFORMANCES D'UN DÉTECTEUR À PHOTO-IONISATION (PID) ÉQUIPÉ D'UNE LAMPE DE 11,7 eV

Dans le cadre de mesures d'expositions aux postes de travail, l'utilisation de détecteur à photo-ionisation (PID) présente un intérêt réel, notamment en présence de composés organiques volatils (COV). Un PID équipé d'une lampe de 11,7 eV permet de détecter un spectre plus large de molécules qu'un PID standard (lampe de 10,6 eV), mais il impose une fréquence de vérification supérieure et un calibrage précis. Pour ces raisons, les performances d'un PID 11,7 eV ont été évaluées en laboratoire, sur une période supérieure à un an et demi, avec comme molécule test le méthanol, non détectable par un PID standard. Les résultats sont présentés dans cet article.

BRUNO
GALLAND
INRS,
département
Ingénierie
des procédés

Intérêts et limites d'un détecteur PID

Les détecteurs à photo-ionisation portables, couramment dénommés PID (*Photo-Ionization Detector*), sont apparus il y a une vingtaine d'années. Utilisés à l'origine par l'industrie pétrochimique, leur usage s'est de nos jours considérablement développé, avec un intérêt certain pour les services de prévention en charge de la santé et sécurité des salariés, évoluant dans de nombreux secteurs d'activité caractérisés par des atmosphères pouvant contenir des vapeurs de composés organiques volatils (COV) issues par exemple de l'emploi de solvants.

Un PID est un détecteur à lecture directe, équipé d'une lampe qui émet des photons dans l'ultraviolet (UV) qui vont, en fonction de leur énergie, exprimée en électronvolts (eV), ioniser les molécules présentes dans l'air. L'appareil est dédié principalement à la recherche des molécules de composés organiques volatils (COV) présentes dans l'atmosphère. Les derniers développements de cette technologie ont conduit à la mise sur le marché de modèles au fonctionnement de plus en plus intuitif, qui peuvent donc être déployés par tout professionnel en charge de la santé et sécurité au travail. Les principales applications potentielles sont précisées dans l'*Encadré 1*.

En termes de mise en œuvre, l'usage optimal d'un PID requiert les mêmes précautions que n'importe quel autre détecteur de gaz, à savoir :

- la connaissance des principaux composés gazeux présents dans l'atmosphère investiguée afin

d'estimer les produits qui contribueront à la mesure de concentration totale;

- l'assurance du bon fonctionnement du détecteur, grâce à un test régulier au gaz (bouteille de gaz étalon indispensable, en général de l'isobutène à une concentration de 10 ou 100 ppm_v en fonction de l'application);
- l'utilisation en respectant les préconisations du fabricant (gamme de mesure, température et hygrométrie, autonomie...);
- l'allumage et l'extinction de l'appareil en atmosphère propre;
- l'enregistrement dans un dossier propre à chaque appareil de tout événement/incident relatif au fonctionnement de l'appareil (résultat des tests au gaz, calibrages, chocs/chutes, mesures hors gamme...).

Le principal défaut d'un PID reste son manque de sélectivité: l'instrument est incapable d'identifier une molécule ciblée et de faire la distinction entre deux molécules différentes. Cette propriété rend donc extrêmement compliquée une mesure quantitative des polluants. L'interprétation des mesures obtenues avec un PID doit donc être prudente dans le cas d'une atmosphère complexe qui nécessite, pour être caractérisée, de mettre en œuvre des techniques analytiques plus spécifiques. Enfin, pour être ionisée par un PID, une molécule gazeuse doit avoir un potentiel d'ionisation (PI) inférieur à l'énergie de la lampe. En standard, les PID sont munis d'une lampe 10,6 eV, ce qui interdit la détection de

RÉSUMÉ

Utiliser un détecteur à photo-ionisation (PID) présente un intérêt pour des applications de santé au travail, notamment dans des ambiances avec présence de composés organiques volatils (COV) : détermination du profil d'exposition d'un opérateur; étude des niveaux de pollution d'un local; recherche de procédés émissifs, etc. Un PID équipé d'une lampe de 11,7 eV permet de détecter un spectre plus large de molécules gazeuses qu'un PID standard, pourvu d'une lampe de 10,6 eV, mais il impose une attention plus particulière en termes de fréquence de vérification et de calibrage. Un tel PID a été évalué en laboratoire à l'INRS, sur une période

supérieure à un an et demi. Le méthanol, qui n'est pas détectable par un PID associé à une lampe de 10,6 eV, a été choisi pour évaluer les performances de l'appareil. Entre chaque essai, l'instrument était stocké en atmosphère sèche. Les résultats montrent une très grande linéarité (avec un facteur de corrélation $R^2 > 0,99$, un temps de réponse inférieur à la seconde et une stabilité meilleure que 0,5%). La conservation de l'instrument en air sec a permis d'augmenter la durée de vie au-delà des quelques mois, communément admis pour ce type de lampe. L'appareil a aussi été déployé lors d'une campagne de mesures sur le terrain avec des

forts taux d'hygrométrie ambiante, entraînant une chute de la sensibilité de 25% environ. La mise en œuvre de ce type d'appareil devra par conséquent être accompagnée d'une vérification de la réponse à un gaz étalon (isobutène, 10 ou 100 ppm_v) avant chaque utilisation. Le recours à un détecteur PID équipé d'une lampe de 11,7 eV pour des études de postes de travail peut se révéler indispensable en présence de composés caractérisés par un potentiel d'ionisation supérieur à 10,6 eV, comme par exemple les vapeurs de méthanol, en respectant les précautions d'utilisation et de stockage identifiées lors de cette étude.

Evaluation of the performance of a photo-ionisation detector equipped with an 11.7 eV lamp

Using a photo-ionisation detector (PID) is useful for occupational health applications, particularly in environments where volatile organic compounds (VOCs) are present: determination of an operator's exposure profile; study of the pollution levels in a room; detection of emissive processes, etc. A PID equipped with an 11.7 eV lamp can detect a wider spectrum of gaseous molecules than a standard PID with a 10.6 eV lamp, but it requires more specific attention paid to verification and calibration frequency. One such PID was assessed in an INRS laboratory for over one and

a half years. Methanol, which is not detectable by a PID equipped with a 10.6 eV lamp, was selected to assess the device's performance. Between each test, the instrument was stored in a dry atmosphere. The results show a very high linearity (with an R^2 correlation factor of > 0.99 , a response time under a second and stability better than 0.5%). Storing the instrument in a dry atmosphere extended its life above the few months commonly acknowledged for this type of lamp. The device was also used during a measurement campaign out in the field with high atmospheric

humidity rates, which led to about a 25% drop in sensitivity. The use of this type of instrument should therefore be implemented with verifications of response to a standard reference gas (isobutene, 10 or 100 ppmV) before each use. Using a PID equipped with an 11.7 eV lamp for studying work stations can be essential in the presence of compounds characterised by an ionization potential higher than 10.6 eV, such as methanol vapours, in compliance with the precautions for use and storage identified during this study.

vapeurs de solvants chlorés ou de méthanol, par exemple.

Comme évoqué précédemment, les PID sont vérifiés et calibrés de manière générale avec de l'isobutène (isobutène). Par conséquent, les réponses de ces appareils sont exprimées en équivalent isobutène.

Lampes existantes et usages différenciés

Le choix de l'énergie de la lampe d'un détecteur à photo-ionisation (PID) est dicté par les molécules dont le préventeur souhaite estimer la concentration dans l'air. Les types de lampes sont au nombre de trois:

- les premières, d'énergie 9,8 ou 10 eV, sont généralement utilisées pour une mesure des composés aromatiques monocycliques (BTEX);
- les deuxièmes, d'énergie 10,6 eV, représentent le

standard pour la détection de vapeurs de solvants;

- enfin, les troisièmes d'énergie 11,7 eV, utilisées pour le suivi de molécules de tailles plus importantes, comme des solvants chlorés.

Les potentiels d'ionisation des molécules les plus courantes sont donnés dans les tableaux mis à disposition par les fabricants de PID portables. Il est donc indispensable de se documenter avant de choisir le type de lampe équipant le PID. En revanche, il est tout à fait possible de changer les lampes sur un même PID et ainsi, en fonction de l'application, passer d'une lampe de 10,6 eV à une lampe de 11,7 eV.

Il est possible d'écrire la relation entre la réponse des PID en équivalent isobutène et la concentration en méthanol calculée:

$$[X] = F_R \times [PID(X)]C_4H_8$$

Équation 1



ENCADRÉ 1

PRINCIPALES APPLICATIONS DES PID EN SANTÉ ET EN SÉCURITÉ AU TRAVAIL

- Détermination d'un profil d'exposition d'un opérateur équipé d'un PID personnel (Cf. Figure 1 et Figure 2).
- Étude des niveaux de pollution d'un local au cours du temps en fonction de l'activité.
- Aide à la mise en place d'une campagne de prélèvement par repérage rapide des niveaux de concentration des composés organiques volatils (COV).
- Recherche de procédés émissifs (Cf. Figure 3).
- Aide à la validation de solutions de protection collective comme des captages ou des systèmes de ventilation ou encore d'épuration des vapeurs de COV.
- Qualification partielle de la non dangerosité de l'atmosphère d'un espace clos ou confiné (Cf. Figure 4).

Où:

- $[PID(X)]C_4H_8$ est la concentration (en ppm_v) du composé X exprimée en équivalent isobutène;
- F_R est le facteur de réponse du composé X;
- $[X]$ est la concentration (en ppmV) du composé X.

Le facteur de réponse F_R est un nombre positif qui dépend du produit mesuré, de l'énergie de la lampe, du fabricant, mais aussi et surtout de l'état de l'appareil (vieillesse, calibrage...). Ce facteur est représentatif de la sensibilité du PID à un composé: plus il est grand, moins le PID est sensible au composé en question.

Le recours à une lampe d'énergie 11,7 eV répond à une problématique simple: détecter des substances dont le potentiel d'ionisation est supérieur à 10,6 eV ou des substances pour lesquelles une meilleure sensibilité est recherchée. Le Tableau 1 reprend quelques exemples de telles substances.

La détection ou le suivi par un détecteur PID de composés comme le méthanol, l'acétylène ou encore le chlore, nécessite une lampe d'énergie 11,7 eV. Ces composants sont, en théorie, indétectables avec un PID équipé d'une lampe de 10,6 eV. L'exemple du chlore permet de rappeler qu'un PID n'est pas qu'un détecteur de vapeurs organiques, il peut également détecter des composés inorganiques gazeux, comme l'ammoniac, le sulfure d'hydrogène, la phosphine... Certaines des molécules figurant dans le Tableau 1, comme le formaldéhyde, le méthanol, le dichlorométhane et l'oxyde d'éthylène, utilisés comme agents de synthèse ou de fabrication, comme solvants, dégraissants ou agents de stérilisation, présentent un intérêt en termes de santé au travail. Le recours à un PID avec une lampe de 11,7 eV permet alors de localiser et suivre les émissions de ces polluants au cours du temps.

Le choix d'une lampe de 11,7 eV peut s'avérer un choix intéressant pour des composés tels que l'oxyde d'éthylène, pour lequel le facteur de réponse (F_R) pour une lampe de 10,6 eV est de 9 et de seulement 2 pour une lampe de 11,7 eV, soit une sensibilité 4,5 fois plus grande en théorie.

Cependant, l'une des particularités des lampes de 11,7 eV vient du matériau constituant la fenêtre de la lampe, qui présente une solubilité dans l'eau non négligeable. Composée généralement de fluorure de lithium (LiF), la fenêtre est ainsi dégradée au fil du temps au contact de l'humidité de l'air ambiant, même lorsque l'instrument est éteint. Cette propriété a longtemps réduit la durée de vie de ce type de lampe à quelques mois tout au plus. Par conséquent, son usage par les préventeurs est peu répandu, à cause de la durée de vie très limitée et de l'obligation de planifier chaque utilisation en fonction de l'âge de la lampe¹.

Des travaux de l'INRS ont été conduits pour déterminer les performances métrologiques des lampes 11,7 eV d'un récent type de PID personnel: durée de vie effective, sensibilité, linéarité de la réponse...



↑ FIGURE 1 Équipement d'un opérateur avec un PID passif accroché sur le vêtement de travail au niveau de la poitrine pour définir un profil d'exposition à des COV.
Ce type de PID est léger et discret, ce qui favorise son acceptation par les opérateurs.



↑ FIGURE 2 Équipement d'un opérateur avec un PID actif placé dans le dos.
Une sonde en téflon permet d'aspirer l'air au niveau des voies respiratoires. À noter une pompe de prélèvement individuel, qui permet en parallèle d'échantillonner les COV sur un tube de charbon actif.



↑ FIGURE 3 Recherche de sources d'émissions de polluants dans l'air des lieux de travail.
Le PID réagit fortement lorsqu'il est placé au-dessus d'une poubelle dans laquelle ont été jetées des feuilles de papier absorbant ayant servi à sécher de la verrerie de laboratoire. L'aspect didactique de la démonstration auprès du personnel est alors très efficace pour promouvoir et convaincre les opérateurs d'adopter les bonnes pratiques de prévention des risques...



↑ FIGURE 4 Investigation avec un PID actif de la teneur en COV dans un conteneur ciblé en attente d'ouverture.
Si le résultat des mesures est supérieur aux limites fixées par l'entreprise (valeurs définies en fonction des solvants émis par le type de marchandises), le conteneur devra être ventilé avant d'être « dépoté ».

SUBSTANCE	N° CAS	PI (eV)	F _R (11,7 eV)	F _R (10,6 eV)
Acétylène	74-86-2	11,40	2	ZR
Formaldéhyde	50-00-0	10,87	0,6	ZR
Méthanol	67-56-1	10,85	2,9	ZR
Phosgène	75-44-5	11,55	2,1	ZR
Chlore	7782-50-5	11,48	1	ZR
Dichlorométhane	75-09-2	11,32	1	70
Oxyde d'éthylène	72-21-8	10,56	2	9

↑ TABLEAU 1 Données extraites de la note d'application (TA-02 version 1.14 publiée par Ion Science).

Pour chaque substance, sont précisés la valeur du potentiel d'ionisation en eV et les facteurs de réponse en fonction de la lampe du PID. Le terme ZR correspond à « Zero Response » (absence de réponse).

N° ÉTAPE	DURÉE (MIN)	DÉNOMINATION	REMARQUES
1	15	Fonctionnement du PID en air ambiant	Le détecteur est mis en fonctionnement à la sortie de l'enceinte de conditionnement.
2	5	Vérification au gaz	Station automatique avec une bouteille étalon de 100 ppm _v de C ₄ H ₈ . Si la réponse moyenne du PID est inférieure à 30% de la valeur de la consigne étalon, un calibrage est effectué.
3	70	Étalonnage CH ₃ -OH	Neuf paliers de 5 minutes minimum : 0 / 15 / 30 / 45 / 60 / 75 / 115 / 160 / 200 ppm _v
4	45	Purge de l'enceinte	L'enceinte de test est purgée des vapeurs de CH ₃ -OH.
5	10	Communication	Récupération de l'enregistrement horodaté des données.
6	5	Conditionnement PID	Balayage du capteur PID à un flux d'azote pur et sec. Stockage du détecteur en enceinte de conditionnement.

Un des PID (modèle: Ion Science CUB) du laboratoire a été équipé en octobre 2018 d'une lampe de 11,7 eV. Depuis cette date, cet appareil, équipé de la même lampe, a fait l'objet d'expositions répétées à des vapeurs de méthanol (CH₃-OH) en laboratoire, en respectant un protocole d'essais et de stockage particulier. En plus de ces essais, le détecteur a également été utilisé pendant quelques jours, lors de campagnes de mesures sur le terrain.

Protocole de tests de performance en laboratoire

Pour évaluer les performances en laboratoire du PID muni d'une lampe de 11,7 eV, le choix s'est porté sur la génération contrôlée de vapeurs de méthanol en enceinte étanche, afin de réaliser des étalonnages de l'appareil sur une gamme de 0 à 200 ppm_v de méthanol. Chaque essai suit un protocole (Cf. Tableau 2). Avant chaque essai, la réponse du PID est vérifiée. La vérification (ou test) au gaz est réalisée à l'aide d'une station automatique (Cf. Figure 5) reliée à une bouteille étalon sous pression contenant de l'isobutène (C₄H₈) à une concentration de 100 ppm_v ± 2% dans de l'air. La station de test possède sa propre pompe interne qui permet, *via* un détendeur à la demande, d'exposer

le détecteur au débit de gaz optimal, de manière reproductible. Un tube de charbon actif est placé en aval de la prise d'air propre (ou air zéro) de la station. Chaque vérification est enregistrée et un calibrage est effectué, si la valeur de vérification diffère de la consigne de la bouteille étalon d'isobutène de plus de 30%. L'opération de calibrage consiste à ajuster de manière électronique la valeur lue par le détecteur, à la valeur de la concentration du gaz de la bouteille étalon. Chaque calibrage modifie donc la réponse de l'instrument.

Les concentrations en vapeurs de méthanol sont réalisées par injection liquide (seringue de 5 µl) d'une solution de méthanol de pureté analytique (> 99,9%) dans une enceinte étanche en acier inoxydable de 42,5 litres (Cf. Figure 6).

Afin de préserver au maximum la lampe du détecteur, une enceinte de conditionnement (Cf. Figure 7) a été utilisée pour garantir un air exempt au maximum d'eau. L'enceinte est ainsi reliée au réseau d'air comprimé du laboratoire, préalablement épuré de vapeurs organiques: l'humidité relative est maintenue à une valeur inférieure à 5% HR, pour une température de 20 ± 2°C, soit une concentration absolue inférieure à 0,9 mg.l⁻¹.

↑ TABLEAU 2 Protocole expérimental (en six étapes) suivi pour chaque essai.

Les étapes 1 et 2 du protocole sont des opérations à la portée d'un utilisateur de PID: le recours à une station automatique de test et de calibrage ne requiert pas de connaissances techniques particulières ni d'installation scientifique. Les étapes 5 et 6 sont également à la portée d'un utilisateur. Les étapes 3 et 4 doivent être réalisées dans un laboratoire par du personnel qualifié.





FIGURE 5 → Station automatique et bouteille étalon utilisées pour vérifier, avant chaque essai, la réponse du détecteur PID.

Pour chaque essai en laboratoire, le détecteur est en fonctionnement hors de l'enceinte de conditionnement, donc exposé à l'humidité ambiante, entre deux heures trente et trois heures environ.

En plus des essais en laboratoire, l'appareil a été déployé lors de deux campagnes de terrain. Pour chacune de ces campagnes, le détecteur a été conditionné dans un sac plastique étanche, dans lequel ont été placés deux blocs de matériau desséchant. Comme pour le protocole de laboratoire, l'appareil a été vérifié et testé au gaz au départ et au retour de chaque campagne.

Résultats et discussions

Les étalonnages réalisés en laboratoire permettent d'obtenir des courbes du type de celles de la Figure 8. Pour ce premier essai, un comparatif lors de la génération de méthanol entre deux détecteurs PID (modèles CUB) est réalisé; le premier pourvu d'une lampe 11,7 eV et le second, d'une lampe de 10,6 eV.

Chaque palier de la réponse des détecteurs correspond à une injection de méthanol liquide dans l'enceinte de tests. L'erreur maximale sur l'injection de méthanol liquide est de $\pm 0,05 \mu\text{l}$, soit en fonction des conditions expérimentales, une erreur sur la concentration de $\pm 0,7 \text{ ppm}_V$.

Les deux PID présentent une réponse proportionnelle à la concentration en méthanol, comme le confirment les courbes de la Figure 9; plus précisément, il est possible de définir une relation linéaire, déterminée selon la méthode des moindres carrés.

Ainsi, selon les équations des droites de régression des courbes de la Figure 9, le facteur de réponse au méthanol pour les deux appareils testés est de 6,3 (inverse de la pente de la droite de régression lorsque la réponse du PID est représentée en ordonnées du graphe) pour le PID équipé de la lampe de 11,7 eV et de 3333 pour le PID avec la lampe de 10,6 eV.

Le potentiel d'ionisation du méthanol étant de 10,85 eV, il est attendu que la réponse du PID (CUB) équipé d'une lampe standard de 10,6 eV, ne soit pas proportionnelle à la concentration en méthanol dans l'enceinte. La fiche de données fournie par le fabricant précise ZR pour « Zero response » dans ce cas précis. Or, sur la courbe de la Figure 8, le tracé en rouge de la réponse du PID présente une forme de succession de paliers correspondant aux injections de méthanol liquide dans l'enceinte. La réponse reste cependant très faible, de l'ordre de quelques dizaines de parties par milliard (ppb_V). Cela implique que la lampe de 10,6 eV émet une faible part de photons d'énergie supérieure à 10,6 eV, qui sont capables d'ioniser quelques molécules de méthanol.

Au total, la durée de fonctionnement de l'appareil pour ces tests aura été d'environ 70 heures, à une température $20 \pm 2^\circ\text{C}$ et avec une concentration en eau moyenne de $7,7 \pm 1,7 \text{ mg.l}^{-1}$. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.

Selon les données du fabricant, le facteur de réponse pour le méthanol avec une lampe de 11,7 eV est, en moyenne, de $2,9 \pm 0,6$ à une concentration de 50 ppm_V de méthanol. Si on considère les onze essais pour lesquels la valeur de vérification avant l'étalonnage est comprise entre 97 et 103 ppm_V (ce qui correspond juste à l'erreur sur la bouteille étalon), le facteur de réponse déterminée est de $6,0 \pm 0,3$, soit deux fois plus important que celui défini par le constructeur. Les essais ont été conduits à une

FIGURE 6 → (à gauche) Enceinte de tests de 42,5 litres.

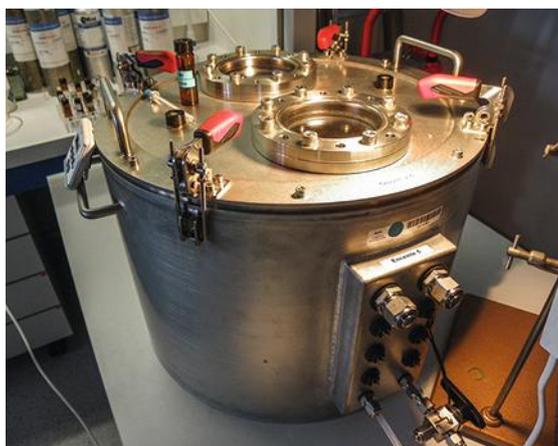


FIGURE 7 → (à droite) Enceinte de conditionnement, constamment balayée par de l'air comprimé épuré du réseau du laboratoire.

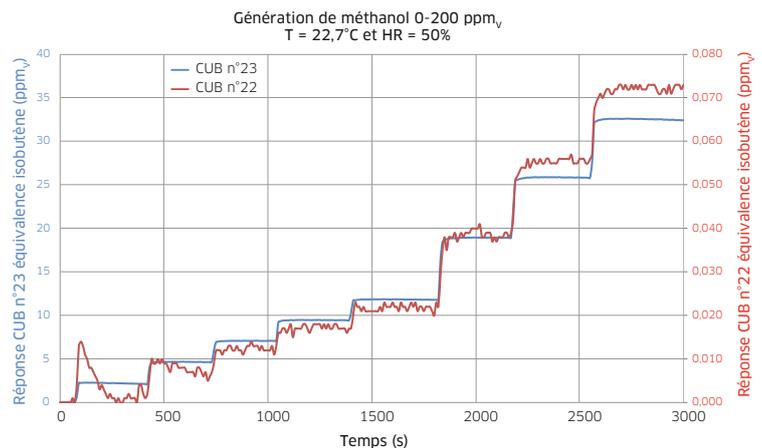
L'humidité relative à l'intérieur de l'enceinte est maintenue à une valeur inférieure à 5%, pour une température de l'ordre de $20 \pm 2^\circ\text{C}$.



température de $20,3 \pm 1,6^\circ\text{C}$ avec une concentration en eau de $8,0 \pm 2,0 \text{ mg.l}^{-1}$. Rappelons que pour les essais, le détecteur, passif, est placé dans une enceinte et sa réponse est le résultat de la diffusion des molécules de méthanol jusqu'au capteur. L'étalonnage est réalisé au plus proche des conditions de fonctionnement de l'appareil, lors de son utilisation pour la caractérisation des expositions professionnelles. Ce constat doit attirer l'attention des utilisateurs sur les facteurs de réponse des fabricants, qui doivent être considérés comme un ordre de grandeur et non pas une valeur métrologique transposable sans vérification. Précisons également que chaque fabricant de PID a défini des facteurs de réponse propres à ces appareils.

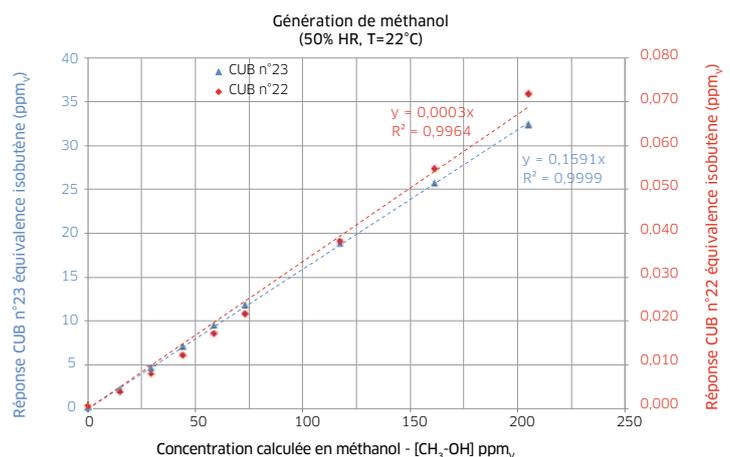
Pour tous les étalonnages réalisés, la linéarité de la réponse en fonction de la concentration de méthanol générée est très bonne, $R^2 > 0,99$, et ce indépendamment de la valeur de vérification avant l'étalonnage. Le détecteur évalué avec sa lampe de 11,7 eV est donc linéaire sur une gamme de $[0-200 \text{ ppm}_v]$ de méthanol, soit sur une gamme de $[0-30 \text{ ppm}_v]$ (en équivalent isobutène).

Malgré des conditions optimales de stockage hors utilisation, la perte de sensibilité ou augmentation du facteur de réponse est très rapidement visible avec le détecteur testé. Cette perte de sensibilité varie au cours du temps, si seuls les essais en laboratoire sont considérés. Les opérations de calibrage ont pour fonction de récupérer électroniquement la sensibilité initiale du capteur. Mais malgré cette opération, le facteur de réponse obtenu pour chaque étalonnage au méthanol augmente entre deux calibrages consécutifs. Parallèlement aux essais de laboratoire, le PID (CUB) équipé de la lampe de 11,7 eV a été utilisé lors de deux campagnes de terrain. Pour la première, durant quatre heures, l'appareil est porté par un opérateur sur un poste de travail de préparation d'huiles essentielles, à des conditions ambiantes de 20°C et 40% HR. La valeur moyenne de la concentration en vapeurs de solvant mesurée sur le poste de travail a été de $0,9 \text{ ppm}_v$, avec un maximum de $10,8 \text{ ppm}_v$. Durant 35 jours au total, l'appareil est resté éteint dans un sachet plastique étanche, en présence d'une boîte de matériau desséchant. La vérification de l'appareil avec une atmosphère test à 100 ppm_v d'isobutène avant ce déploiement était de $97,5 \text{ ppm}_v$ et de $94,6 \text{ ppm}_v$ au retour de l'intervention extérieure. Pour la seconde campagne, le détecteur a été déployé dans une industrie agroalimentaire durant trois jours. Les conditions environnementales sur site étaient de l'ordre de 16°C et l'humidité relative de 86% HR, soit une concentration absolue en eau dans l'air ambiant d'environ $11,5 \text{ mg.l}^{-1}$. L'appareil a été placé à un poste fixe sur un portique, afin de surveiller l'atmosphère ambiante d'un local de travail. Le premier jour, le détecteur (CUB) a fonctionné 11 heures et a mesuré en moyenne $0,7 \text{ ppm}_v$ de composés organiques volatils, avec un maximum à $5,2 \text{ ppm}_v$. Le deuxième jour, l'instrument



↑ FIGURE 8 Courbes de réponse en ppm_v équivalent isobutène de deux PID (modèles CUB) lors d'une génération de vapeurs de méthanol dans l'enceinte de génération.

La courbe en bleu représente la réponse du PID n°23, équipé d'une lampe de 11,7 eV et celle en rouge, la réponse du PID n°22, équipé d'une lampe standard de 10,6 eV. À noter : une variabilité plus importante du PID n°22 du fait du fonctionnement dans une plage de concentration très faible, proche de la limite de détection de l'appareil ($0,001 \text{ ppm}_v$).



↑ FIGURE 9 Exemple de courbe d'étalonnage obtenu lors des essais de génération de méthanol.

Pour chaque appareil, il est possible de définir une courbe de tendance de type linéaire selon la méthode des moindres carrés. Les coefficients de corrélation R^2 sont supérieurs à 0,99. Les données en bleu représentent la réponse du PID n°23, équipée d'une lampe de 11,7 eV et celles en rouge, la réponse du PID n°22, équipé d'une lampe standard de 10,6 eV.

est resté en fonctionnement sur sa base de charge. Le troisième jour, l'appareil a mesuré durant cinq heures trente une concentration moyenne de $1,0 \text{ ppm}_v$ de COV totaux, avec un pic à 42 ppm_v durant quelques minutes. Durant sept jours au total, l'appareil est resté éteint dans un sachet plastique étanche en présence d'une boîte de matériau desséchant. La vérification à l'isobutène de l'appareil avant ce déploiement était de $97,7 \text{ ppm}_v$, et de $75,6 \text{ ppm}_v$ au retour de l'intervention extérieure.

Au 520^e jour des essais, le PID (CUB) équipé de la lampe de 11,7 eV est placé dans l'enceinte de tests, éteint, en présence de matériaux desséchants. Le détecteur n'a pas fonctionné depuis le dernier calibrage, en date



NBRE JOURS	VALEUR MOYENNE EN PPM _V VÉRIFICATION ISOBUTÈNE (100 PPM _V)	F _R (CH ₃ -OH)	[H ₂ O] mg.l ⁻¹
0	100,2	6,3	10,1
55	86,5	6,5	9,7
59	80,8	7,0	8,3
86	83	7,0	5,5
91	76,8	7,5	6,9
97	75,6	7,7	6,7
111	72,5	7,8	5,5
111	100,6	5,5	5,8
112	101,5	5,6	5,5
133	101,6	5,7	5,9
182	97,5	6,4	7,7
219	94,6	6,4	6,2
247	95,7	6,3	8,1
280	101,3	6,1	9,5
322	101,3	6,2	10,3
363	101,9	6,0	9,5
374	99,1	6,4	10,7
391	95,7	6,6	8,8
409	95,6	6,5	7,2
429	98,6	6,1	6,4

↑ TABLEAU 3 Résultats des essais

Pour chacun des essais exploitables réalisés en laboratoire sont précisés: la valeur lue sur le PID lors de la vérification (en gras les valeurs consécutives à un calibrage), le facteur de réponse du méthanol calculé, F_R(CH₃-OH), et enfin la concentration absolue en eau de l'atmosphère dans l'enceinte de tests. La perte de sensibilité du détecteur est bien visible au cours du temps. Cette dégradation de la réponse n'est pas uniforme mais apparaît plus importante en début de vie du capteur puis est ensuite plus modérée. Dans le détail, par exemple, la valeur initiale de la réponse du PID au gaz étalon était de 100,2 ppm_V au premier jour d'exploitation et décroît à 72,5 ppm_V après sept journées d'essais en laboratoire (sur une période de 111 jours). Un calibrage permet alors de récupérer la sensibilité initiale.

du 483^e jour (valeur de vérification de 100,9 ppm_V). Au bout de 74 jours de stockage, l'instrument est mis en marche et vérifié. La valeur lors du test au gaz est de 98 ppm_V, ce qui tend bien à prouver que la conservation dans une enceinte étanche équipés de matériaux desséchants a été efficace. Cinq étalonnages sont alors réalisés sur deux jours après cette longue période de stockage, pour un fonctionnement d'une durée de l'ordre de douze heures. Les résultats obtenus sont comparables à ceux des périodes plus anciennes.

Conclusions

Le recours à un détecteur PID équipé d'une lampe de 11,7 eV pour des études de postes de travail peut se révéler indispensable en présence de composés caractérisés par un potentiel d'ionisation supérieur à 10,6 eV, comme par exemple les vapeurs de méthanol. Cependant, des précautions d'utilisation et de stockage s'imposent. Du fait de l'effet de la vapeur d'eau sur l'intégrité physique de la lampe de 11,7 eV d'énergie, des conditions de stockage en atmosphère sèche ont été respectées durant toute la durée des essais

et malgré cela, une perte de sensibilité de l'appareil apparaît à l'issue de chaque expérimentation, perte de sensibilité qui peut être corrigée par un calibrage de l'appareil. L'usage d'un détecteur PID équipé d'une lampe de 11,7 eV requiert par conséquent de tester impérativement au gaz le détecteur avant chaque utilisation: il faut s'attendre à un nombre de calibrages plus important que pour des PID avec une lampe de 10,6 eV.

Les essais conduits durant 480 jours ont notamment mis en évidence une relation de linéarité excellente, avec un coefficient de corrélation linéaire supérieur à 0,99 pour tous les essais de génération en laboratoire de vapeurs de méthanol. Le facteur de réponse obtenu en laboratoire pour le méthanol est deux fois plus important que celui indiqué par le fabricant, qui reste donc une donnée indicative, mais non une garantie de réponse métrologique.

Afin de prolonger la durée de vie de ce type de lampe, il est fortement conseillé de s'équiper d'une enceinte de stockage de l'appareil étanche dans laquelle pourront être déposés des sachets de desséchant, pour abaisser vers des valeurs minimales l'hygrométrie ambiante. Les matériaux desséchants nécessiteront d'être reconditionnés régulièrement par étuvage. Ainsi, la durée de vie de la lampe de 11,7 eV sera optimale et pourra dépasser un an et demi sans difficulté, voire davantage, comme l'ont démontré les essais réalisés lors de cette étude. Comparé à la durée de vie d'une lampe standard de 10,6 eV de deux à quatre ans en moyenne, le recours à une lampe de 11,7 eV par les préventeurs devient économiquement intéressant, même en considérant la nécessité de réaliser un test au gaz étalon avant chaque utilisation pour vérifier que la perte de sensibilité de la réponse du PID au cours du temps est acceptable. ●

1. Jusqu'ici, les PID à lampe de 11,7 eV n'étaient garantis que trois mois à compter de leur date de fabrication, avec des sites de production asiatiques ou américains, et des délais de livraisons de plusieurs semaines.

POUR EN SAVOIR +

- Les détecteurs portables à photo-ionisation pour la sécurité et l'hygiène des lieux de travail – INRS, 2009, ED 6053, 14 p. Accessible sur : www.inrs.fr
- Détecteurs portables de gaz et de vapeurs. Guide de bonnes pratiques pour le choix, l'utilisation et la vérification – INRS, 2011, ED 6088, 10 p. Accessible sur : www.inrs.fr
- TA-02 Technical/Application Article 02 version 1.14 du 4 septembre 2019 – Ion Science PID Response Factors. Accessible sur : www.ionscience.com
- Évaluation de l'exposition à l'ammoniac: apport de la détection en temps réel – Hygiène et sécurité du travail, n° 252, 2018, NT 65, 7 p. Accessible sur : www.inrs.fr