



Les détecteurs portables à photo-ionisation pour la sécurité et l'hygiène des lieux de travail

L'Institut national de recherche et de sécurité (INRS)

Dans le domaine de la prévention des risques professionnels, l'INRS est un organisme scientifique et technique qui travaille, au plan institutionnel, avec la CNAMTS, les CRAM-CGSS et plus ponctuellement pour les services de l'État ainsi que pour tout autre organisme s'occupant de prévention des risques professionnels.

Il développe un ensemble de savoir-faire pluridisciplinaires qu'il met à la disposition de tous ceux qui, en entreprise, sont chargés de la prévention : chef d'entreprise, médecin du travail, CHSCT, salariés. Face à la complexité des problèmes, l'Institut dispose de compétences scientifiques, techniques et médicales couvrant une très grande variété de disciplines, toutes au service de la maîtrise des risques professionnels.

Ainsi, l'INRS élabore et diffuse des documents intéressant l'hygiène et la sécurité du travail : publications (périodiques ou non), affiches, audiovisuels, site Internet... Les publications de l'INRS sont distribuées par les CRAM. Pour les obtenir, adressez-vous au service prévention de la Caisse régionale ou de la Caisse générale de votre circonscription, dont l'adresse est mentionnée en fin de brochure.

L'INRS est une association sans but lucratif (loi 1901) constituée sous l'égide de la CNAMTS et soumise au contrôle financier de l'État. Géré par un conseil d'administration constitué à parité d'un collège représentant les employeurs et d'un collège représentant les salariés, il est présidé alternativement par un représentant de chacun des deux collèges. Son financement est assuré en quasi-totalité par le Fonds national de prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles.

Les Caisses régionales d'assurance maladie (CRAM) et Caisses générales de sécurité sociale (CGSS)

Les Caisses régionales d'assurance maladie et les Caisses générales de sécurité sociale disposent, pour participer à la diminution des risques professionnels dans leur région, d'un service prévention composé d'ingénieurs-conseils et de contrôleurs de sécurité. Spécifiquement formés aux disciplines de la prévention des risques professionnels et s'appuyant sur l'expérience quotidienne de l'entreprise, ils sont en mesure de conseiller et, sous certaines conditions, de soutenir les acteurs de l'entreprise (direction, médecin du travail, CHSCT, etc.) dans la mise en œuvre des démarches et outils de prévention les mieux adaptés à chaque situation. Ils assurent la mise à disposition de tous les documents édités par l'INRS.

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'INRS, de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite.

Il en est de même pour la traduction, l'adaptation ou la transformation, l'arrangement ou la reproduction, par un art ou un procédé quelconque (article L. 122-4 du code de la propriété intellectuelle). La violation des droits d'auteur constitue une contrefaçon punie d'un emprisonnement de trois ans et d'une amende de 300 000 euros (article L. 335-2 et suivants du code de la propriété intellectuelle).

Les détecteurs portables à photo-ionisation pour la sécurité et l'hygiène des lieux de travail

Principe, caractérisations en laboratoire
et exemples d'application

*Bruno Galland, Bruno Courtois, Patrick Martin,
INRS Nancy et Paris*

ED 6053
juin 2009

SOMMAIRE

1. Principe de fonctionnement	4
2. Principe de mise en œuvre	5
2.1. Diagramme de mise en œuvre.....	5
2.2. Quelques conseils.....	6
2.3. Note sur le déploiement en zone ATEX.....	6
2.4. Opérations de maintenance	6
2.5. Récupération et exploitation des résultats	7
3. Caractérisation en laboratoire des performances des PID	7
3.1. Sensibilité à divers solvants, facteur de réponse	7
3.2. Temps de réponse.....	9
3.3. Influence de la température et de l'hygrométrie.....	9
4. Applications usuelles	10
4.1. Détection et surveillance de seuils de pollution	10
4.2. Recherche de fuites sur installation et détection de niveau de pollution.....	10
4.3. Profil d'exposition / de pollution.....	10
4.4. Outil d'aide pour l'élaboration d'une stratégie de prélèvements	12
4.5. Outil d'aide à la validation de système de protection collective.....	12
Conclusion	13
Annexe. Liste des principaux distributeurs de détecteurs à photo-ionisation	14

Les avancées scientifiques et techniques de ces dernières années permettent d'envisager de manière satisfaisante la détection en temps réel des polluants chimiques des atmosphères des lieux de travail. Il est possible de trouver facilement sur le marché des appareils portables qui permettent, pour des investissements de quelques centaines à quelques milliers d'euros, de détecter, soit des gaz ou des vapeurs, soit des aérosols.

Déceler facilement, rapidement et à moindre coût la présence d'un produit polluant et évaluer en temps réel sa concentration sont des critères qui contribuent à amplifier la distribution de ces détecteurs au sein des services de prévention des entreprises.

Cet engouement est particulièrement notable dans le domaine de la détection des vapeurs organiques. Différents systèmes existent pour assurer cette fonction [1] mais, parmi eux, le détecteur à photo-ionisation (PID pour *Photo Ionisation Detector*) est le plus répandu.

L'objet de cet aide-mémoire technique est de rappeler les principes et les précautions d'usage de la détection en temps réel de vapeurs organiques avec un détecteur portable de la famille des PID. Après une description de ces appareils, leurs principales caractéristiques métrologiques seront listées et commentées, puis des exemples concrets d'applications dans le domaine de l'hygiène et la sécurité au travail seront présentés.

1. Principe de fonctionnement

Ce paragraphe est dédié à la description du principe de fonctionnement d'un détecteur PID : les différentes notions seront seulement abordées, de plus amples détails étant disponibles dans la littérature [2].

Comme indiqué dans sa dénomination, un détecteur à photo-ionisation fonctionne selon le principe de l'ionisation de molécules gazeuses par une source de photons.

De manière basique, l'ionisation d'un atome ou d'une molécule est réalisée si l'apport d'énergie, par exemple sous forme de rayonnement, est supérieur à l'énergie de liaison d'un des électrons périphériques, qui, arraché à l'atome, donne un ion chargé positivement ou cation. La photo-ionisation se produit lorsqu'une molécule M absorbe un photon d'énergie $h\nu$ selon la réaction (1) :

$$M + h\nu \rightarrow M^* \rightarrow M^+ + e^- \quad (1)$$

Plus précisément, si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie d'ionisation de la molécule, un des électrons des couches périphériques peut être excité (état M^* de la molécule) jusqu'à quitter l'orbite moléculaire et être ainsi éjecté, ce qui conduit alors à un électron libre (e^-) et un ion positif (M^+).

Les énergies d'ionisation d'un grand nombre de substances sont connues et disponibles dans la littérature. Le tableau de la *figure 1* donne des exemples concernant certaines vapeurs organiques et certains gaz inorganiques.

Un PID fonctionne selon un diagramme décrit en *figure 2*. L'échantillon de vapeur à analyser est conduit à l'intérieur de l'appareil jusqu'à une chambre d'ionisation où vont se produire les principales réactions physico-chimiques dont l'ionisation mais également des réactions de fragmentation, d'hydratation, d'oxydation et de neutralisation... Un rayonnement ultraviolet (UV) émis par une lampe permet l'ionisation des substances à détecter. La quantité de courant électrique produite par les particules chargées lors de leur passage au niveau du capteur est ensuite mesurée et un traitement électronique permet de corrélérer ce résultat à la concentration des vapeurs présentes. Enfin, les molécules de l'échantillon ressortent, dans leur très grande majorité, intactes de l'appareil.

Dénomination	N° CAS	Formule	Énergie d'ionisation (eV')	Facteur de réponse usuel (pour un PID équipé d'une lampe à 10,6 eV)
Acétone	67-64-1	C ₃ H ₆ O	9,71	1,1
Ammoniac	7664-41-7	NH ₃	10,16	9,7
Benzène	71-43-2	C ₆ H ₆	9,25	0,53
Éthanol	64-17-5	C ₂ H ₆ O	10,47	10
Éther diéthylique	60-29-7	C ₄ H ₁₀ O	9,51	1,1
Perchloroéthylène	127-18-4	C ₂ Cl ₄	9,32	0,57
Sulfure d'hydrogène	7783-06-4	H ₂ S	10,45	3,3
Sulfure de carbone	75-15-0	CS ₂	10,07	1,2
Toluène	108-88-3	C ₇ H ₈	8,82	0,5

Figure 1. Exemples de substances détectables par un PID

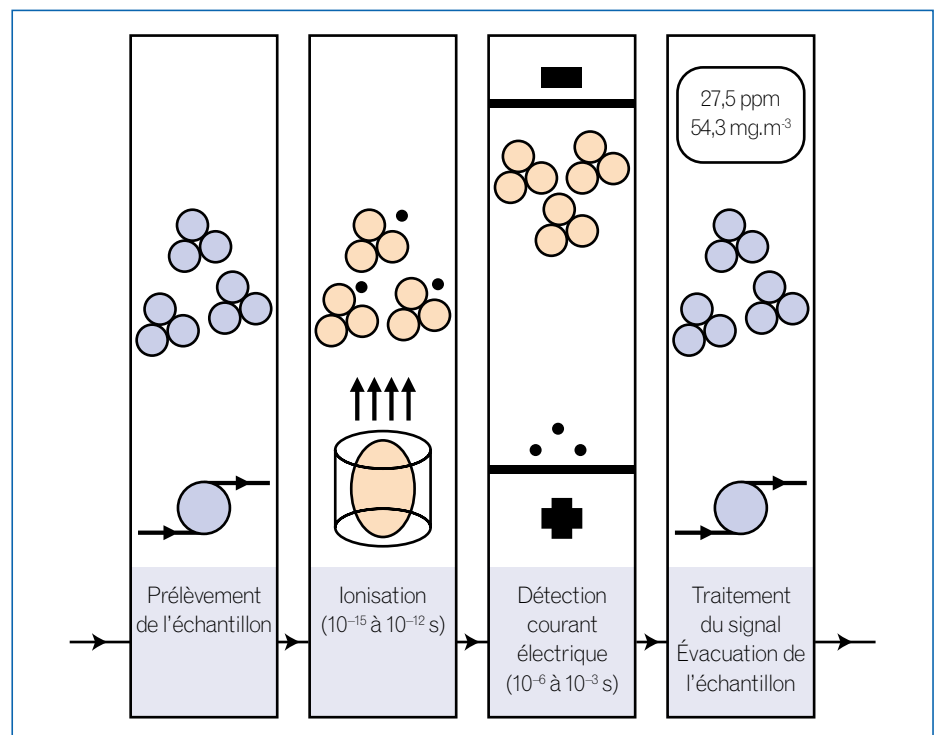


Figure 2. Schéma de principe de fonctionnement d'un détecteur à photo-ionisation

Un détecteur à photo-ionisation (*fig. 2*) comporte les principaux constituants suivants :

- une sonde de prélèvement : celle-ci ainsi que les tubulures internes à l'appareil doivent impérativement être constituées de matériaux neutres chimiquement et ne permettant pas l'adsorption des polluants ;
- un capteur qui regroupe les fonctions de chambre d'ionisation et de mesure du courant ;

- une pompe à membrane miniature qui peut être placée, selon les appareils, en amont ou en aval du capteur ;

- une lampe à UV (*fig. 3*) : celle-ci est constituée d'une ampoule contenant un gaz (ou mélange de gaz) et d'une fenêtre permettant la sortie du rayonnement UV vers la chambre d'ionisation. L'excitation du gaz, par un champ radiofréquence (RF) ou continu (DC), provoque l'émission d'un rayonnement UV notamment. C'est la combinaison

1. L'énergie d'ionisation s'exprime en électron-volt (eV) ; un électron-volt est l'énergie acquise par un électron accéléré par une différence de potentiel d'un volt.

de la nature du gaz et de celle de la fenêtre qui déterminent l'énergie des photons UV qui vont ioniser les substances à détecter. On trouve sur le marché des lampes à 11,7, 10,6 et 9,8 eV.

Les lampes standards sont celles à 10,6 eV. Elles génèrent des photons d'énergie moyenne 10,6 eV qui peuvent ioniser toutes les substances dont l'énergie d'ionisation est inférieure à 10,6 eV. Il en ressort un des points fondamentaux à appréhender lors de l'utilisation d'un PID, à savoir qu'un PID est un détecteur non spécifique incapable de discriminer une vapeur organique d'une autre.

Les lampes à 11,7 sont très peu utilisées du fait de leur durée de vie très limitée (quelques mois tout au plus) à cause de la grande sensibilité de leur fenêtre à l'humidité de l'air. Quant aux lampes à 9,8 eV, elles sont dédiées notamment à la détection des composés aromatiques.

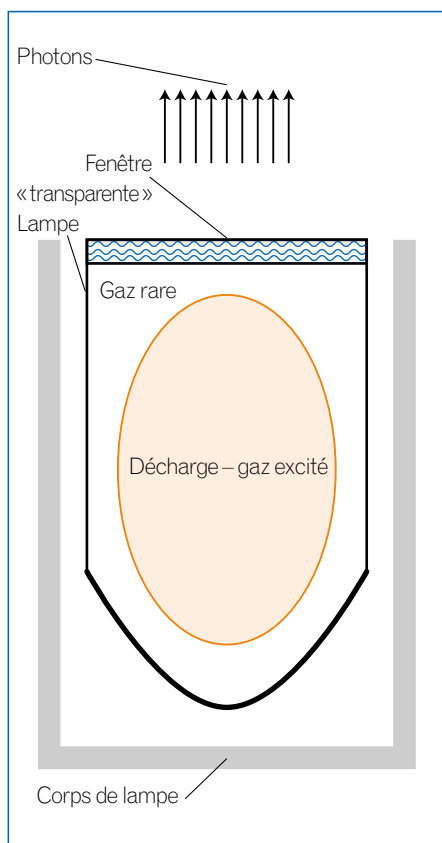


Figure 3. **Détail de la lampe à UV d'un PID**

2. Principe de mise en œuvre

Les principes de mise en œuvre énoncés dans ce paragraphe résultent de l'expérience des équipes de l'INRS qui utilisent les PID en laboratoire et sur sites industriels; il s'agit surtout d'informer l'utilisateur des aspects importants concernant la mise en œuvre des détecteurs à photo-ionisation.

2.1. Diagramme de mise en œuvre

Un détecteur à photo-ionisation est, rappelons-le, un détecteur temps réel à lecture directe utilisant notamment des composants optiques. Selon les produits auxquels le détecteur sera exposé, un risque non négligeable d'encrassement de la lampe est à considérer (dépôt de films gras, de poussières...). De ce fait, une vérification périodique est fortement recommandée avant de pouvoir interpréter les résultats qu'il produit, la fréquence de vérification dépendant des conditions d'utilisation de l'appareil.

La première recommandation est de créer et de compléter régulièrement, pour chaque

appareil, une fiche de vie. Sur cette fiche devront figurer de manière pratique les résultats des vérifications, calibrages et principales interventions de maintenance réalisées sur le détecteur. Ce suivi permettra d'observer une dérive dans le temps des performances du PID et de déclencher si nécessaire les opérations de maintenance préventives et curatives.

Avant toute utilisation d'un PID dans l'objectif de produire des résultats chiffrés, relatifs ou absolus, il est impératif de vérifier l'appareil selon le diagramme de la *figure 4*. Cette vérification nécessite une quinzaine de minutes et impose de disposer d'une référence étalon pour contrôler la réponse du détecteur. Tous les constructeurs préconisent l'utilisation de l'isobutylène (C_4H_8) à une concentration de 100 ppm_v² pour la vérification et le calibrage des PID. Pour le contrôle et l'ajustage de la valeur «zéro», il n'est pas nécessaire de disposer d'air purifié sauf si le PID est utilisé dans l'objectif de mesurer des ppb_v³ de polluants. Dans ce cas, il est nécessaire de placer, en amont de la sonde de prélèvement, un tube contenant du charbon actif pour épurer l'air ambiant ou de disposer d'une bouteille d'air synthétique.

2. ppm_v: partie par million en volume, soit ml par m³.
3. ppb_v: partie par milliard en volume, soit µl par m³.

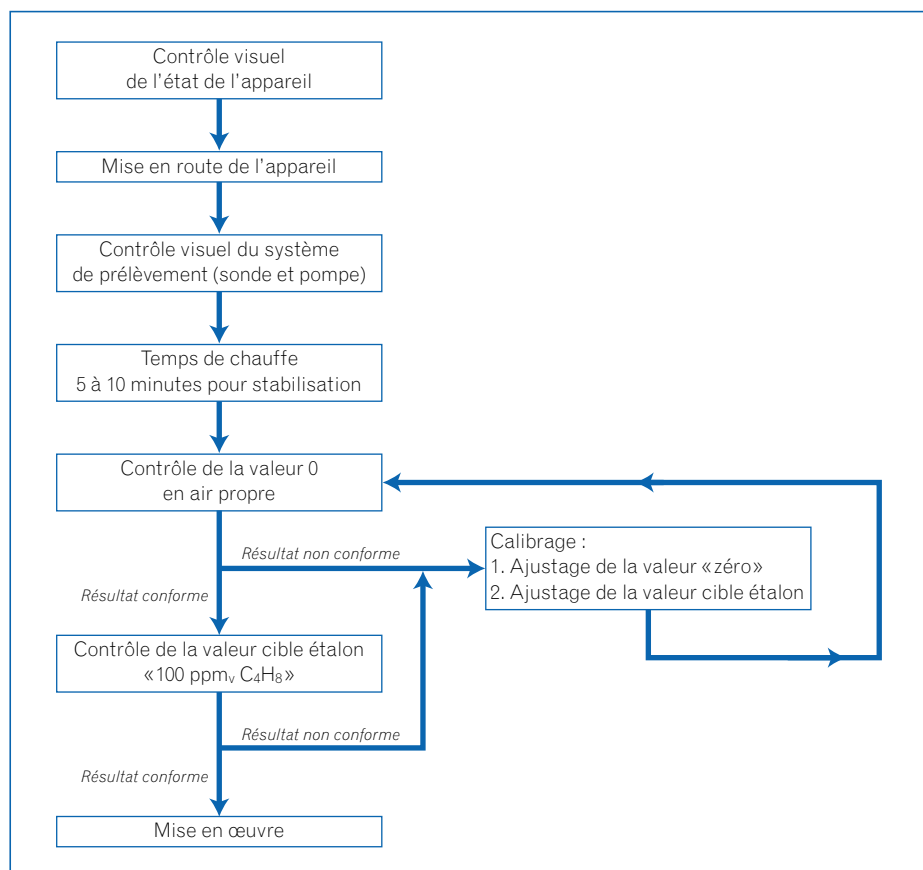


Figure 4. **Diagramme de vérification d'un détecteur PID avant toute mise en œuvre**

2.2. Quelques conseils

- De manière générale, un temps de chauffe de quelques minutes doit être observé afin de stabiliser le signal de ce type de détecteur.
- Prendre garde, avec les appareils munis d'une pompe interne, de ne pas aspirer de liquide. Si cela se produit, arrêter le détecteur, le démonter et sécher rapidement tous les organes touchés. Nettoyer la lampe et le capteur selon les préconisations du constructeur puis remonter l'instrument.
- De manière pratique, il est conseillé d'allumer fréquemment les détecteurs PID

car les lampes peuvent, en cas de non-utilisation prolongée, présenter des difficultés à s'allumer. Ce phénomène peut également se produire avec des appareils neufs qui ont subi une période de stockage. Le problème est généralement résolu en allumant et éteignant plusieurs fois le détecteur.

- Dans le même ordre d'idée, il est préférable, avant d'éteindre un PID, de le laisser fonctionner quelques minutes en atmosphère saine afin de purger au maximum l'appareil des polluants résiduels et éviter ainsi leur adsorption par les différents constituants du détecteur.

2.3. Note sur le déploiement en zone ATEX

Le déploiement de ce type d'appareil en zone ATEX (atmosphère explosive) est possible selon les modèles (se référer au marquage de l'appareil et au tableau de la [figure 5](#)). Certaines opérations – charge ou changement des batteries, branchement de câbles série ou analogique – ou manque d'équipement – coque antistatique retirée, obturateurs de connecteurs dégradés – peuvent rendre caduque la certification ATEX et dangereuse l'utilisation. Bien connaître son appareil et ses spécifications est impératif.

2.4. Opérations de maintenance

Comme tout appareil, les détecteurs à photo-ionisation nécessitent une maintenance préventive, et quelquefois curative.

Les principales opérations se déroulent au niveau de la sonde de prélèvement et de l'ensemble capteur/lampe. La facilité d'accès à ces organes est donc un critère important au moment du choix d'un PID. De manière concrète, les fabricants fournissent l'outillage nécessaire, certains ajoutant en plus des kits de nettoyage complet.

Zone ATEX	Catégorie de l'appareil autorisée
Zone 0 (haute probabilité d'ATEX) = Présence en permanence d'une ATEX ou pendant de longues périodes ou fréquemment	1G
Zone 1 (moyenne et faible probabilité d'ATEX) = Présence occasionnelle d'une ATEX en fonctionnement normal	1G 2G
Zone 2 = Pas d'ATEX en fonctionnement normal ou de très courte durée	1G 2G 3G

Figure 5. Correspondance entre la catégorie de l'appareil et le type de zones ATEX où il peut être déployé

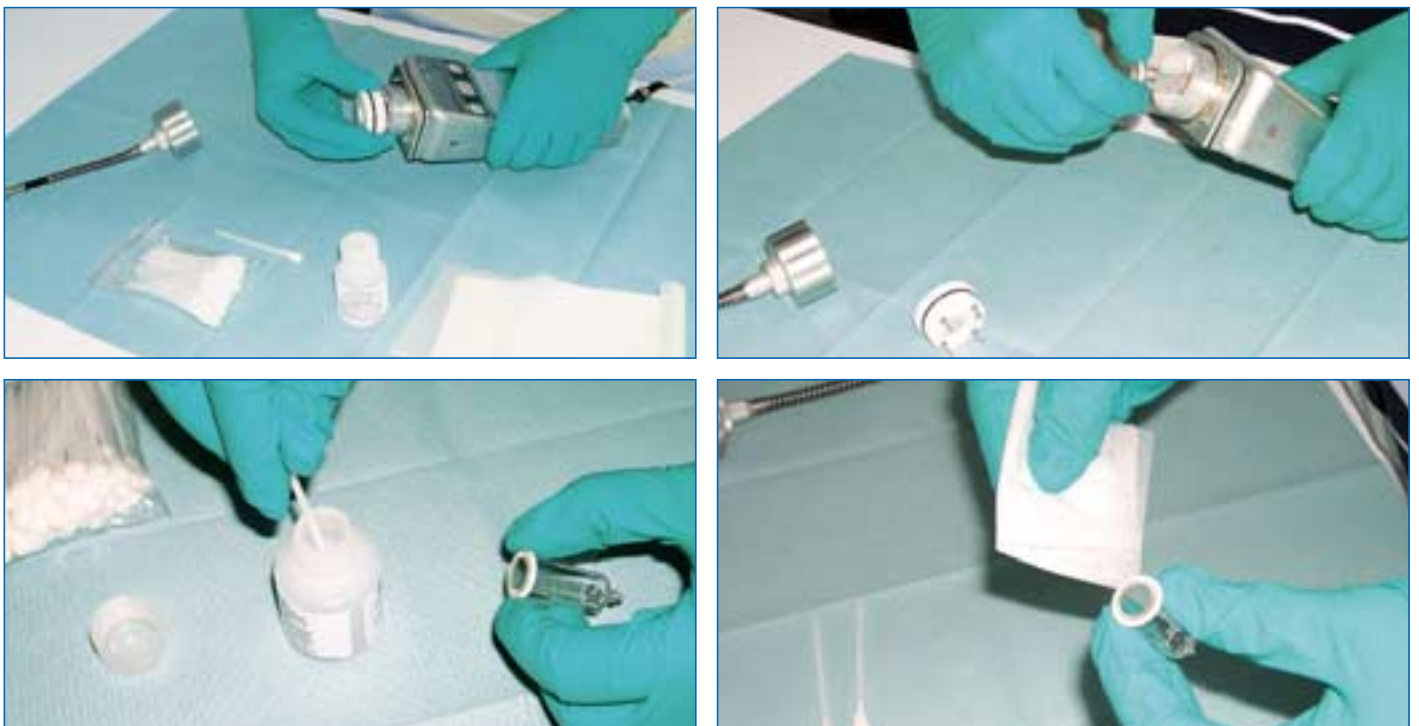


Figure 6. Les différentes étapes de nettoyage d'une lampe

Un plan de travail propre et le port des gants sont impératifs. Démontage du capteur (*photo en haut à gauche*), puis du détecteur (*photo en haut à droite*). Nettoyage de la fenêtre de la lampe à l'aide de méthanol (*photos du bas*).

La maintenance doit être réalisée par un personnel formé et dans un lieu propre. À noter que, pour les appareils équipés d'une lampe à 10,6 eV, le nettoyage de la lampe et du capteur est réalisé avec du méthanol⁴ de qualité chromatographique (pureté > 99 %). Le nettoyage du capteur peut être optimisé par l'utilisation d'un bain à ultrasons en prenant garde d'ôter, au préalable, les éventuels joints. Attention, la lampe UV ne peut supporter un tel traitement. Dans tous les cas, bien respecter les consignes du fabricant est primordial.

Des extraits de la séquence du nettoyage d'une lampe sont illustrés en *figure 6*.

2.5. Récupération et exploitation des résultats

Les différents appareils du marché ont généralement tous la possibilité d'être équipés d'un enregistreur interne, de série ou en option. Les paramètres à prendre en compte pour cet équipement sont les suivants :

- la capacité, exprimé en nombre de points;
- la fréquence d'enregistrement, fixe ou variable;
- les données enregistrées, valeurs moyennes, maximales, minimales.

La récupération de ces données sur un système informatique est réalisée par une liaison filaire (RS232 ou USB) ou non (infrarouge, Bluetooth, carte mémoire). À noter qu'il existe encore des appareils pourvus d'une sortie analogique en tension, ce qui peut se révéler très utile pour des applications requérant l'usage de télémétrie ou de cartes d'acquisition.

Certains fabricants mettent à disposition des utilisateurs des logiciels propres qui permettent le rapatriement des données, leur exploitation (graphes, calculs de moyennes...), mais également de paramétrer les appareils comme, par exemple, le réglage de la date et de l'heure, le choix des paramètres d'enregistrement, etc. Le transfert de ces données vers un tableur est aussi réalisable.

4. Le méthanol est classé R 11 – Facilement inflammable et R 23/24/25 – Toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion. Des mesures de prévention doivent donc être mises en place lors de son utilisation. Attention ! Les substances devront répondre à un nouveau système de classification, d'étiquetage et d'emballage à partir du 1^{er} décembre 2010 (règlement CE n° 1272/2008).

3. Caractérisation en laboratoire des performances des PID

L'INRS a été amené à tester différents types et différents modèles de PID, les services du centre de Lorraine utilisant régulièrement pour leurs activités de recherche et d'assistance plusieurs types et modèles de détecteurs à photo-ionisation.

Avant d'aborder certaines des performances relevées en laboratoire des détecteurs à photo-ionisation, quelques lignes sur les différents types d'appareils disponibles sur le marché s'imposent.

Un classement en trois grandes familles peut être facilement opéré selon les principales caractéristiques des appareils ; les performances des détecteurs diffèrent d'une famille à une autre, voire au sein d'une même famille :

1. les appareils compacts et/ou multicapteurs :
 - gamme de mesure : 0 ppm_v - 2 000 ppm_v,
 - coût réduit : 1-3 k€,
 - volume de l'appareil < 0,5 l ;
2. les appareils classiques polyvalents :
 - gamme de mesure : 0 ppm_v - 10 000 ppm_v,
 - coût : 5-6 k€,
 - volume de l'appareil > 1 l ;
3. les appareils grande sensibilité :
 - gamme de mesure : 0 ppb_v - 2 000 ppm_v,
 - coût : 8-10 k€,
 - volume de l'appareil > 1 l.

Les courbes et résultats présentés dans les paragraphes qui suivent sont des résultats représentatifs du comportement moyen d'un PID, sans distinction d'appartenance à une famille. L'objectif de ce paragraphe présentant des résultats expérimentaux est d'apporter au lecteur des éléments de réflexion quant au fonctionnement des PID pour permettre leur mise en œuvre dans les meilleures conditions.

3.1. Sensibilité à divers solvants, facteur de réponse

Comme explicité précédemment, les détecteurs à photo-ionisation sont des instruments non sélectifs. Néanmoins, ils ne présentent pas la même sensibilité à tous les composés détectables. Il est possible d'exprimer la concentration réelle d'un polluant en fonction de la concentration affichée par l'appareil en équivalent isobutylène (C₄H₈) selon la relation (2) :

$$[\text{polluant}] = F_R \times [\text{C}_4\text{H}_8] \quad (2)$$

où

$[\text{polluant}]$ est la concentration du polluant recherché,

F_R , le facteur de réponse de l'appareil au polluant,

$[\text{C}_4\text{H}_8]$, la concentration affichée par l'appareil en équivalent isobutylène.

Le tableau de la *figure 1* fournit des exemples de facteurs de réponse pour certains composés usuels. Ce facteur de réponse permet de classer la sensibilité du PID à différentes vapeurs. Ainsi, un PID équipé d'une lampe à 10,6 eV sera plus sensible au benzène ($F_R = 0,5$) qu'à l'acétate d'éthyle ($F_R = 4,6$) ou qu'à l'éthanol ($F_R = 10$). Comme précisé par ce tableau, un PID répond également à certains gaz inorganiques comme l'ammoniac NH₃ ou le sulfure d'hydrogène H₂S, deux gaz rencontrés fréquemment dans le milieu industriel.

Dans les cas d'atmosphères contenant plusieurs polluants détectables, il est possible de calculer un facteur de réponse global si la nature des produits est connue ainsi que leur proportion dans l'atmosphère. L'équation (3) est alors utilisable :

$$F_{R_{\text{Mélange}}} = \left[\sum_{i=1}^n \frac{X_i}{F_{R_i}} \right]^{-1} \quad (3)$$

où X_i est la fraction molaire du composé i dans le mélange et F_{R_i} le facteur de réponse du PID à ce composé i .

Cependant, l'application de cette formule ne permet seulement qu'une estimation du résultat : la composition du mélange est-elle vraiment constante ? Les tensions de vapeur des différents composés vont également influencer sur la composition de l'atmosphère, ce qui complique la détermination de la fraction molaire de chaque composé dans le mélange. Cette formule doit donc être utilisée avec toute la prudence qui s'impose.

Exemple : Considérons une atmosphère contenant 87 % d'éther ($F_R = 1,4$) et 13 % d'éthanol ($F_R = 10$). Le facteur de réponse du mélange sera, en théorie, de l'ordre de :

$$F_{R_{\text{Mélange}}} = \frac{1}{\left(\frac{0,87}{1,4}\right) + \left(\frac{0,13}{10}\right)} = 1,6$$

Dans les faits, la concentration donnée par le PID sera, en première approximation, celle de l'éther : en effet, le facteur de réponse du mélange est très proche de celui de l'éther et l'éthanol est en très faible proportion. La présence de l'éthanol n'aura quasiment aucune incidence sur la lecture du détecteur à photo-ionisation et l'on pourra alors se considérer en présence d'une atmosphère à un seul polluant, ce qui permettra de rendre des résultats absolus avec une erreur tout à fait acceptable.

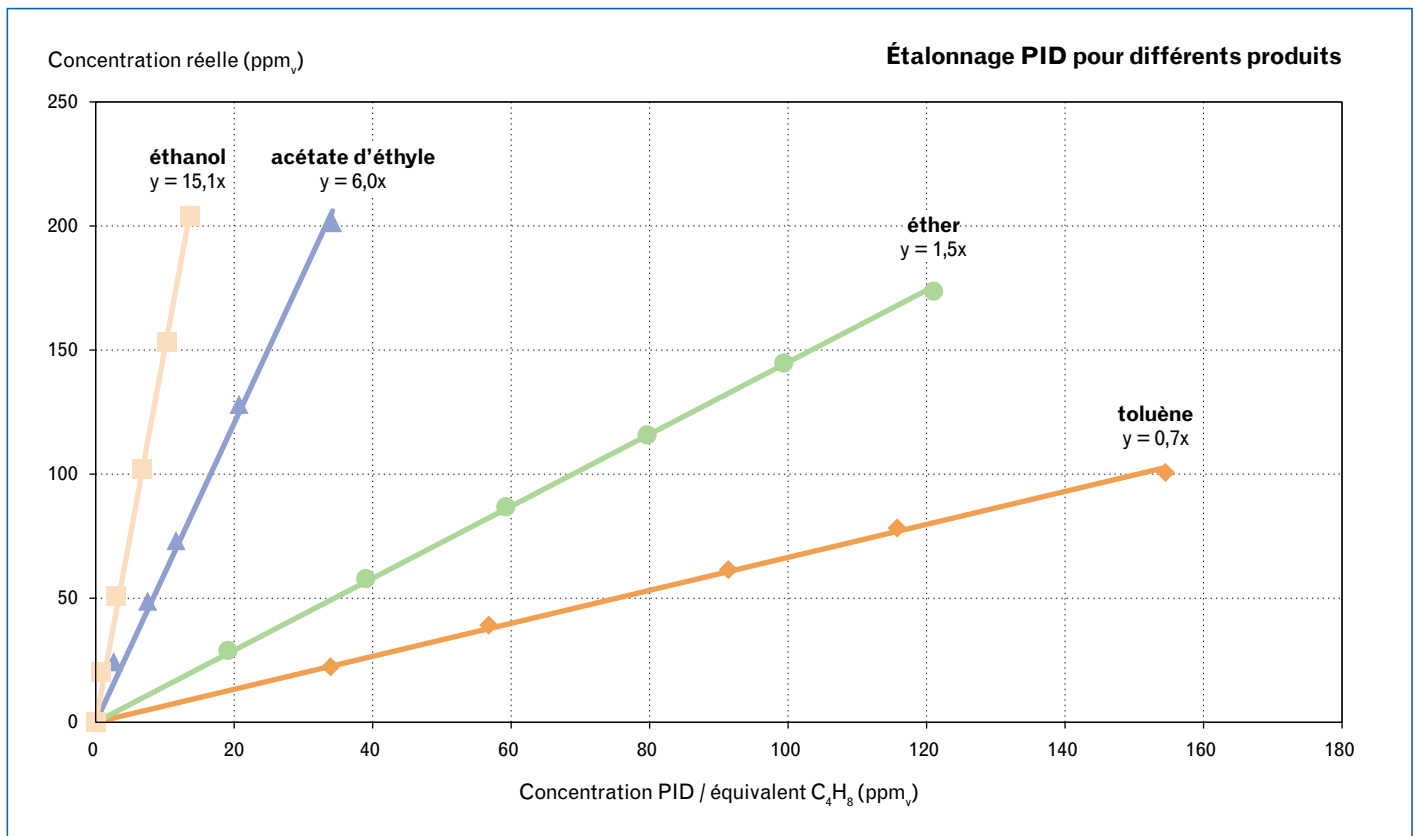


Figure 7. Réponse type d'un PID à différentes vapeurs de solvant

Les PID «sélectifs» benzène

Profitons de ce paragraphe pour donner quelques renseignements concernant les PID disponibles sur le marché qualifiés, par excès, de «sélectif benzène» par les fabricants. Il s'agit d'appareils, plus ou moins évolués et performants selon les modèles, qui permettent de faire une mesure de concentration en benzène dans un environnement contenant plusieurs polluants.

Les fabricants placent en amont de la cellule de mesure du PID un tube séparateur, de type tube colorimétrique qui se colore en fonction de la quantité de polluants piégés, dont la fonction est de retenir les autres polluants organiques et ne laisser passer

que le benzène. Dans les faits, les résultats issus d'une étude de l'INRS sur deux appareils de ce type démontrent que la prudence est de mise; en effet, un des appareils testés fournit des réponses insatisfaisantes (appareil fonctionnant en mode continu), l'autre minorant globalement de 25 % la concentration réelle en benzène (appareil fonctionnant en mode séquentiel, un tube par analyse). Un aperçu des résultats figure au tableau de la [figure 8](#).

L'utilisation de ce type de PID est donc à réserver à des professionnels maîtrisant parfaitement la technologie dans un but unique de première alerte ou de pré-diagnostic.

La [figure 7](#) illustre certains résultats expérimentaux obtenus avec le même appareil de la famille des PID classiques pour quatre vapeurs distinctes.

Les courbes de cette figure sont en fait la représentation de quatre réponses d'un détecteur lorsqu'il est exposé successivement à quatre vapeurs: il s'agit en fait de quatre courbes d'étalonnage.

Deux constatations découlent de l'étude de ce graphe.

En premier lieu, les facteurs de réponse obtenus de manière expérimentale sont différents de ceux que l'on peut rencontrer dans la littérature; ceci s'explique par le fait que chaque PID est unique à un instant t (état de propreté de la lampe, du capteur, de la sonde...). Par conséquent, l'utilisation des facteurs de réponse donnés par la littérature permet tout au plus de fournir une bonne approximation. Un résultat précis ne pourra être fourni sans avoir au préalable étalonné le détecteur avec le polluant à quantifier, c'est-à-dire déterminé le facteur de réponse expérimental du PID.

En second lieu, la réponse du PID est de type linéaire, comme annoncé par les fabricants. Ce comportement linéaire n'est plus vérifié si le détecteur est exposé à des concentrations supérieures à son domaine de mesures.

Concentrations des polluants en ppm _v données par le système analytique			Réponse des PID en ppm _v	
[benzène]	[toluène]	[m-xylène]	PID A	PID B
0,68			0,5	0,3
2,65			2	2,2
4,43			3,5	4
0,47	20,63	5,18	0,3	2,2
2,02	20,02	21,09	1,5	2,4

Figure 8. Principaux résultats de caractérisations de PID «sélectifs» benzène issus d'essais réalisés à l'INRS

3.2. Temps de réponse

Cette notion de temps de réponse est très importante pour diverses applications comme la détermination de profils d'exposition, la recherche de fuites...

En ce qui concerne les détecteurs à photo-ionisation, le temps de réponse des appareils est imputable majoritairement au pompage (durée nécessaire pour apporter l'échantillon jusqu'à la cellule d'analyse) et au traitement du signal (conversion du signal électrique créé par l'ionisation des molécules en concentration volumique affichée). De manière générale, le temps de réponse typique des PID est de l'ordre de 1-3 secondes, comme l'illustre la *figure 9*.

Le prolongement de la sonde de prélèvement, souvent nécessaire lors de la détermination du profil d'exposition d'un salarié, augmente de manière significative le temps de réponse du système de détection. Ainsi, par exemple, considérons un prolongement de la sonde de prélèvement réalisé à l'aide d'un tuyau de diamètre intérieur 4 mm et de longueur 1 m. Associé à un PID possédant un débit de pompage de $0,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$, ce prolongement, d'un volume de 0,012 l, augmentera le temps de réponse du détecteur de 1,5 s.

L'usage d'un tuyau en Téflon ou d'un tuyau dont la surface interne est constituée de matériaux minimisant l'adsorption des molécules organiques est impératif. En effet, l'adsorption de molécules organiques est un facteur non négligeable d'augmentation du temps de réponse des PID. L'adsorption pourra également fausser la mesure si des molécules piégées sont libérées *a posteriori*.

Un autre paramètre à prendre en compte est la nature du polluant; en effet, le temps de réponse d'un même appareil dépend du polluant. Ainsi, nous avons montré expérimentalement que le temps de réponse d'un appareil donné, équipé d'une pompe placée en amont de la cellule de détection (source d'adsorption éventuelle), était proportionnel à la concentration d'acétate d'éthyle [3], alors que le même appareil présente un temps de réponse invariant de la concentration en isopropanol.

3.3. Influence de la température et de l'hygrométrie

L'influence de la température et celle de l'hygrométrie de l'échantillon sont similaires: ces deux paramètres réduisent la réponse d'un PID. Ces phénomènes ont été vérifiés

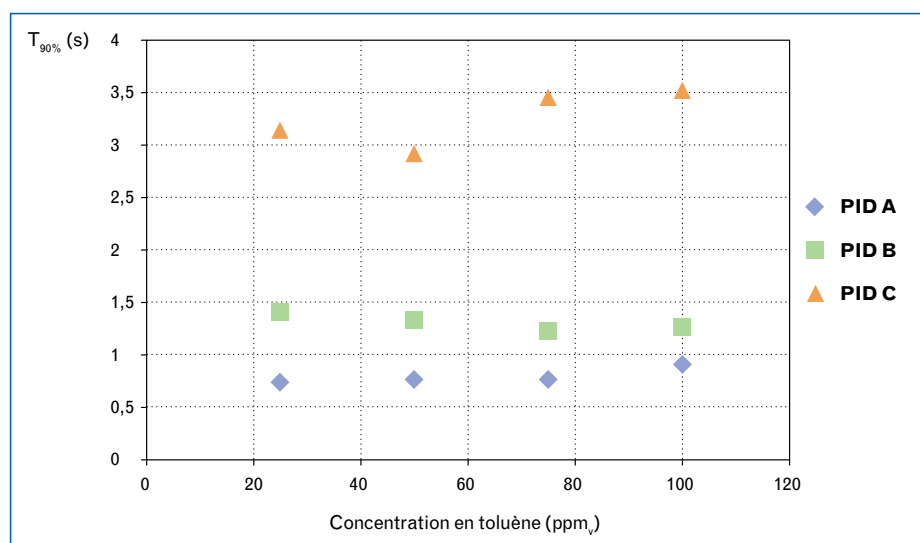


Figure 9. Temps de réponse caractéristique de 3 PID à des atmosphères polluées en toluène

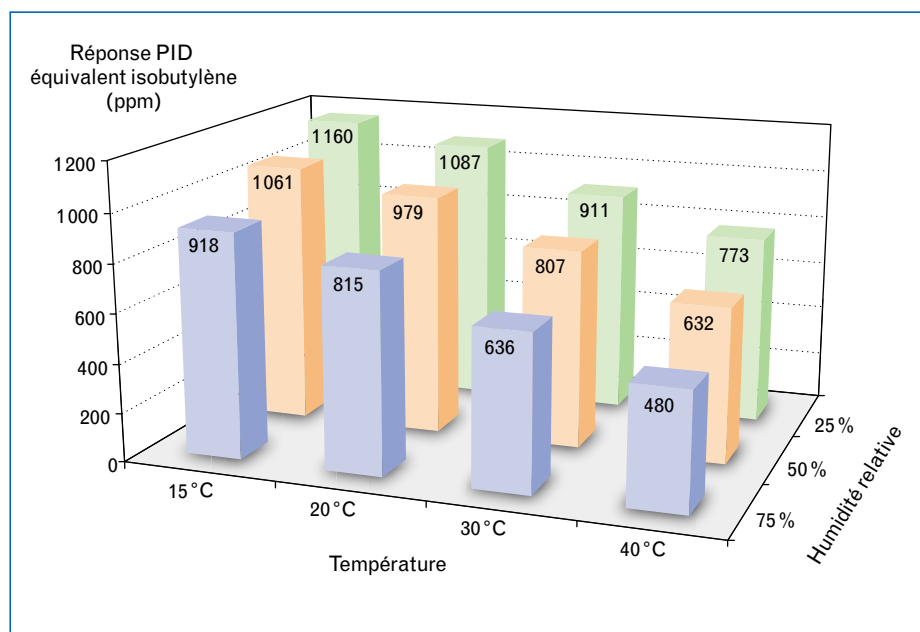


Figure 10. Influence de la température et de l'hygrométrie sur la réponse d'un PID calibré à l'aide d'une bouteille étalon (gaz sec à température ambiante) de C_4H_8 à 100 ppm_v et exposé à une atmosphère de 500 ppm_v de toluène

expérimentalement (*fig. 10*), le calibrage des appareils étant effectué à partir d'une bouteille étalon en laboratoire (gaz sec à température ambiante de l'ordre de $22 \text{ }^\circ\text{C}$).

Ces variations peuvent être expliquées en partie seulement. La condensation de l'eau contenue dans l'air prélevé par le PID au niveau du capteur peut créer un courant de fuite et perturber la mesure. Ce phénomène n'apparaît que lorsque le taux d'humidité avoisine les 100 %. Cependant, un capteur sale peut être également sensible à l'humidité car l'eau peut condenser sur les particules

adsorbées, même lorsque le taux d'humidité est éloigné des 100 %. La propreté du capteur est donc à considérer avec soin.

La température, en agissant sur la densité de l'échantillon – comme la pression ambiante, d'ailleurs – va fausser la conversion du signal électrique issu de l'ionisation en concentration volumique. Ceci dit, la variation de la densité ne suffit pas à elle seule à expliquer la baisse de réponse attribuée à une variation de température: d'autres phénomènes, non mis en évidence à ce jour, contribuent à cette baisse de réponse.



Figure 11. Exemple de recherche de fuites sur une machine industrielle

4. Applications usuelles

Le principe de fonctionnement et les principales caractéristiques des détecteurs à photo-ionisation ayant été présentés, quelles sont les principales applications de ce type d'appareil dans le cadre de l'hygiène et la sécurité dans les lieux de travail? Nous allons répondre à cette interrogation en présentant plusieurs exemples réels tirés de plusieurs interventions en entreprise des équipes de l'INRS. L'objectif de la présentation de ces exemples n'est pas de fournir une liste exhaustive des applications potentielles mais bien d'illustrer les principales capacités de ce type d'appareil.

4.1. Détection et surveillance de seuils de pollution

L'un des avantages des détecteurs à photo-ionisation est son temps de réponse rapide. Cette caractéristique rend possible l'utilisation de ce type de détecteur pour qualifier rapidement une atmosphère en termes de présence ou non de polluants. Chaque appareil possède, de manière générale, deux niveaux d'alarme réglables, le franchissement d'un seuil étant signalé à l'opérateur sous forme sonore ou lumineuse. Un opérateur peut donc porter en permanence un détecteur PID pour assurer son niveau de sécurité. Notons, à ce propos, que de nombreux détecteurs multigaz embarquent maintenant un capteur de type PID. Une évaluation de ces capteurs a été menée et montre que leurs performances sont en deçà des détecteurs PID classiques [3].

Cependant, il faut toujours garder à l'esprit qu'un détecteur à photo-ionisation est un appareil, d'une part non spécifique, et d'autre part qui ne peut détecter certaines substances comme le méthane ou certains solvants chlorés (dichlorométhane, chloroforme...) avec une lampe à 10,6 eV. Mais il est sensible à certains inorganiques très toxiques comme le sulfure d'hydrogène ($F_R = 3,3$) ou la phosphine ($F_R = 4,6$) qui peuvent alors constituer des interférences importants sur la mesure des organiques.

Pour les applications de sécurité des PID, il est particulièrement important que ceux-ci soient contrôlés très régulièrement (parfois quotidiennement) afin de garantir qu'ils gardent une sensibilité suffisante pour donner une alarme à un niveau de concentration garantissant la sécurité de l'utilisateur.

4.2. Recherche de fuites sur installation et détection de niveau de pollution

Toujours grâce à son temps de réponse court et sa pompe de prélèvement intégrée, un détecteur à photo-ionisation est un bon outil pour la recherche de fuite sur des installations industrielles.

Il est ainsi possible de rechercher des fuites sur une machine en fonctionnement dans l'objectif d'identifier les points d'émission de produits contribuant à la pollution de l'atmosphère du lieu de travail. La *figure 11* illustre ce propos, le PID étant utilisé pour déterminer les points de fuite d'une machine à laver industrielle fonctionnant

au perchloroéthylène (PERC). La localisation des fuites permettra l'intervention du service chargé de la maintenance pour la résolution des problèmes.

Dans le même ordre d'idée, un PID permet à un opérateur de vérifier l'absence de produits dangereux, après l'arrêt d'une installation, pour permettre l'intervention des opérateurs de maintenance en toute sécurité. Il s'agira notamment de vérifier l'étanchéité des vannes d'isolement et l'efficacité de la purge des canalisations ayant contenu des polluants.

4.3. Profil d'exposition / de pollution

Une des principales applications de ce type d'appareil portable est la détermination des profils d'exposition de salariés ou des profils de pollution de lieux de travail. Le principal objectif est alors la recherche d'événements, pics de pollution, afin d'établir un état des lieux d'un poste de travail et de proposer rapidement des solutions simples d'amélioration.

Le premier exemple est tiré d'une étude de poste dans l'industrie de l'imprimerie offset, grande utilisatrice de solvants. Le salarié, conducteur d'offset, réalise trois opérations successives: le lavage de l'encrier, le nettoyage de ses outils et enfin le nettoyage des rouleaux. Les deux produits utilisés sont de l'acétate d'isopropyle et une coupe pétrolière d'hydrocarbures aliphatiques, les proportions du mélange étant variables dans le temps et selon les opérateurs. Nous sommes ici dans le cas typique d'une pollution à multiples composants qu'il est impossible de quantifier en absolu avec un PID. Ceci explique que le profil d'exposition du salarié est représenté en équivalent isobutylène. Le graphe de la *figure 12* met bien en évidence les trois phases de travail du salarié:

- le lavage de l'encrier, qui sur cette machine se trouve à hauteur d'homme, génère une concentration maximale de l'ordre de 80 ppm_v en équivalent isobutylène (C_4H_8);
- le fait remarquable est qu'une opération aussi anodine que le lavage par l'opérateur des spatules de nettoyage génère une pollution équivalente à celle du nettoyage de l'encrier. Cette phase est réalisée sur un plan de travail encombré de divers récipients ouverts contenant les produits utilisés sur l'offset, qu'il s'agisse des produits de nettoyage ou encore des encres.

Le nettoyage des rouleaux est une opération très polluante qui peut être expliquée notamment par la position de l'opérateur accroupi dans un espace restreint au-dessus des pièces à nettoyer.

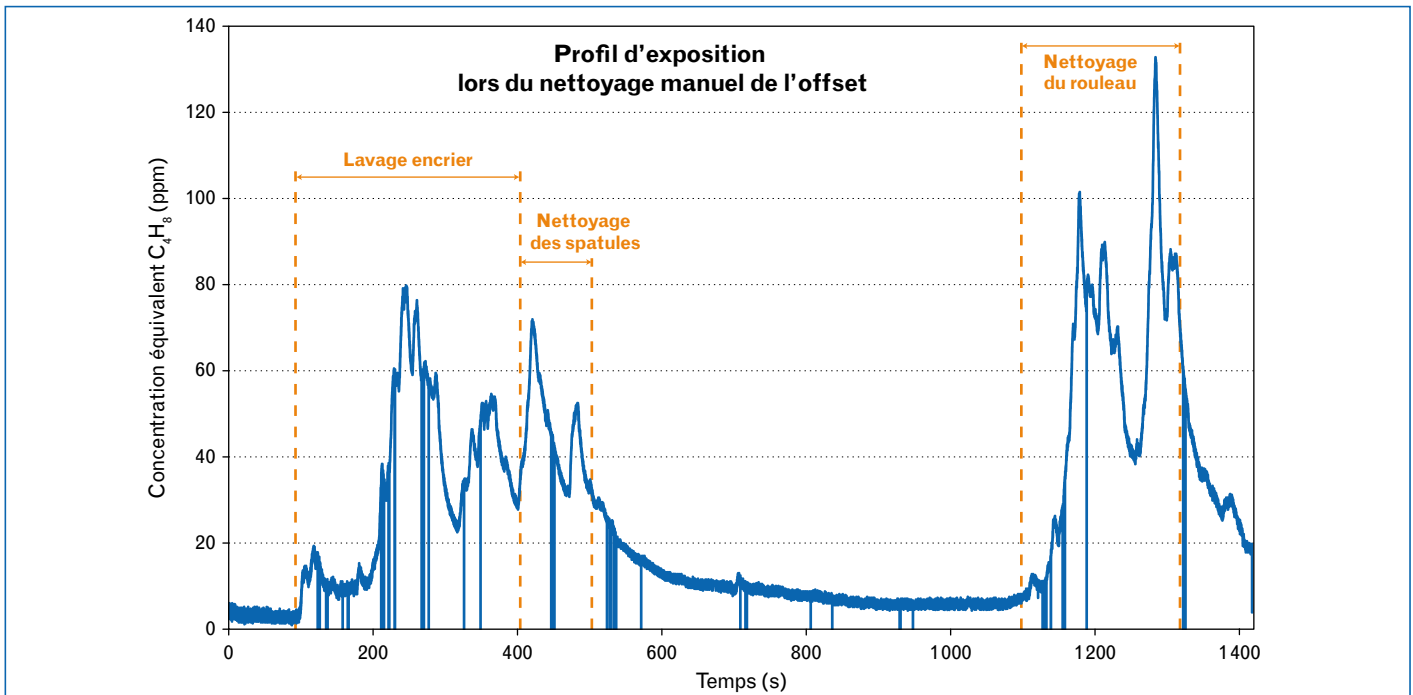


Figure 12. Profil d'exposition du salarié lors des trois phases de son poste de travail

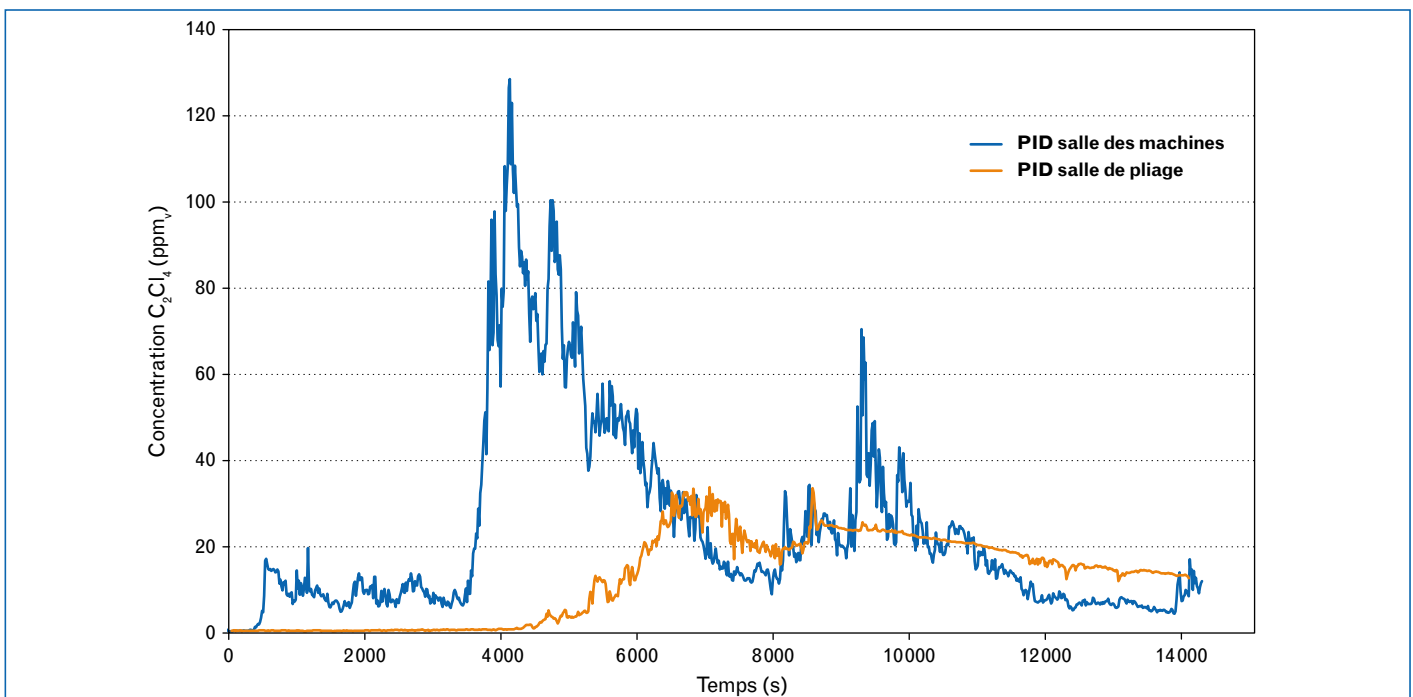


Figure 13. Évolution du niveau de pollution de deux salles

Le tracé en bleu représente la concentration de PERC dans la salle des machines.

Le tracé en orange est le niveau de pollution mesuré dans la salle annexe où aucune activité n'est recensée.

De même, il est possible de déterminer des profils de pollution de lieux de travail en plaçant un ou des appareil(s) à poste fixe.

L'exemple suivant concerne la mise en évidence de la migration d'une pollution d'une salle vers une autre via un tunnel situé en hauteur

qui était utilisé pour des activités antérieures abandonnées par l'entreprise. Deux appareils identiques sont synchronisés et placés de part et d'autre du tunnel (entrée située à 4 m du sol). La pollution est constituée uniquement de vapeurs de perchloroéthylène (PERC). Comme le montre le graphique de la [figure 13](#),

la pollution est émise dans la première salle suite à une opération de maintenance sur une machine et migre, une quinzaine de minutes plus tard, vers la seconde salle où aucune activité polluante n'est présente. L'obstruction étanche de ce tunnel permettrait d'éviter ce transfert de pollution.

4.4. Outil d'aide pour l'élaboration d'une stratégie de prélèvements

Lors d'une prévisite ou d'un prédiagnostic, l'utilisation d'un détecteur à photo-ionisation donne rapidement une vue d'ensemble de la pollution d'un lieu de travail, sans pour autant préjuger de la nature du ou des polluant(s). Un opérateur, en se déplaçant dans un atelier, peut donc rapidement et facilement déterminer les endroits propices à la réalisation des prélèvements traditionnels afin de quantifier précisément les polluants.

Il est ainsi possible de mettre en évidence des endroits pollués non soupçonnés, la pollution pouvant être issue de fuites d'installation, de migrations dues à des courants aérauliques, etc. En résumé, une cartographie des polluants de l'atelier peut ainsi être déterminée.

Il faut cependant toujours garder à l'esprit que le détecteur possède un temps de réponse non nul : les déplacements de l'opérateur

effectuant la prévisite doivent donc être adaptés à ce temps de réponse.

4.5. Outil d'aide à la validation de système de protection collective

Un détecteur à photo-ionisation, du fait de sa facilité de mise en œuvre et de sa rapidité, est l'outil idéal pour estimer l'efficacité d'un système de captage de polluants. L'utilisation du PID ne permet pas, cependant, de garantir que la fonctionnalité du système de captage est optimale : le PID reste un outil d'aide au diagnostic.

Considérons le cas d'une cabine de peinture à flux vertical, dont la mission est de capter les polluants vers le sol et préserver ainsi les voies respiratoires du salarié. L'opération consiste, dans cet exemple, à recouvrir des éléments d'ameublement de plusieurs couches de vernis.

Un PID est placé dans le dos de l'opérateur, un tube en Téflon assurant le prélèvement au niveau des voies respiratoires. Le graphe de la *figure 14* montre bien que, lors des opérations de vernissage, l'exposition du salarié est minimale et constante. En plaçant successivement un autre PID à différentes hauteurs de la cabine, on vérifie aisément que la concentration en polluants organiques décroît très fortement avec l'altitude.

Si le fonctionnement de la cabine semble donner satisfaction, l'enregistrement du profil d'exposition du salarié, grâce à l'enregistreur interne horodaté du PID, met en évidence une phase polluante du poste de travail. Il s'agit de la préparation (ouverture des pots, malaxage...) des vernis qui s'effectue dans un petit local connexe à la cabine ventilée. L'effet de l'utilisation d'une soufflette après une opération d'égrenage génère également une exposition.

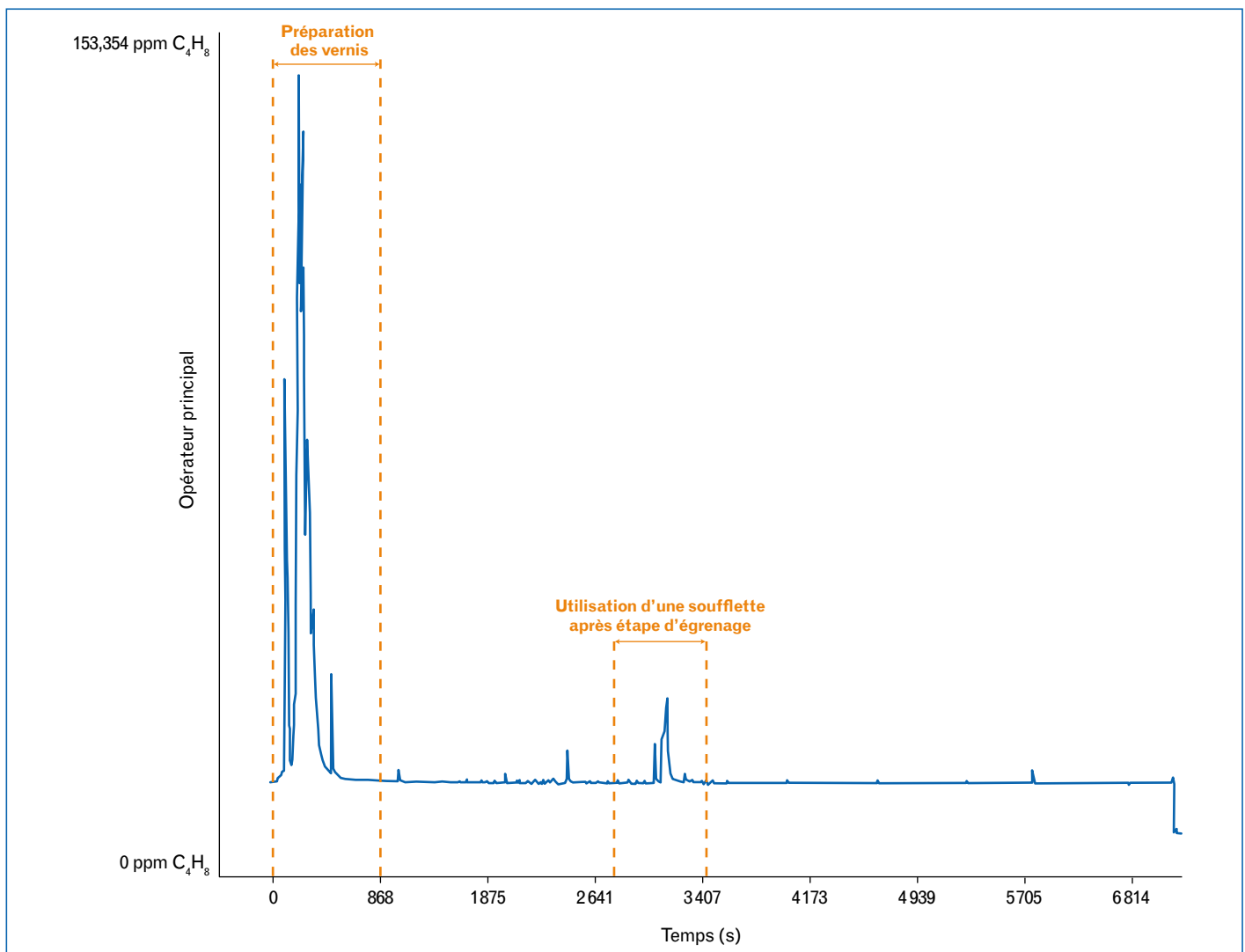


Figure 14. Profil d'exposition du salarié

Conclusion

L'utilité des détecteurs portables à photo-ionisation pour l'hygiène et la sécurité des lieux de travail est indéniable. Les applications potentielles sont diverses, de la détection de seuils d'alarme jusqu'à l'établissement de profils d'exposition de salarié. Ces appareils sont d'ailleurs également utilisés par les équipes de l'INRS pour le suivi de générations d'atmosphères polluées, comme l'illustre la *figure 15*.

Les qualités métrologiques de ce type d'instruments ont été démontrées en laboratoire [4] et sur le terrain [5].

Compacts, précis et rapides, ces appareils présentent cependant le même inconvénient que tous les appareils à lecture directe : quelles que soient les conditions de mesure, ils fournissent rapidement un résultat et c'est à l'opérateur d'effectuer une analyse critique des données affichées par le détecteur : Quels sont les produits en présence ? L'appareil est-il calibré ? Quelles sont les conditions environnementales de la mesure ? Autant de

questions auxquelles devra répondre l'opérateur qui demeure le seul responsable de la mise en œuvre du détecteur et de la validité des résultats qui en découlent.

La mise en application des quelques règles et conseils énoncés dans ce document permettra d'éviter un grand nombre d'erreurs et d'imprécisions.

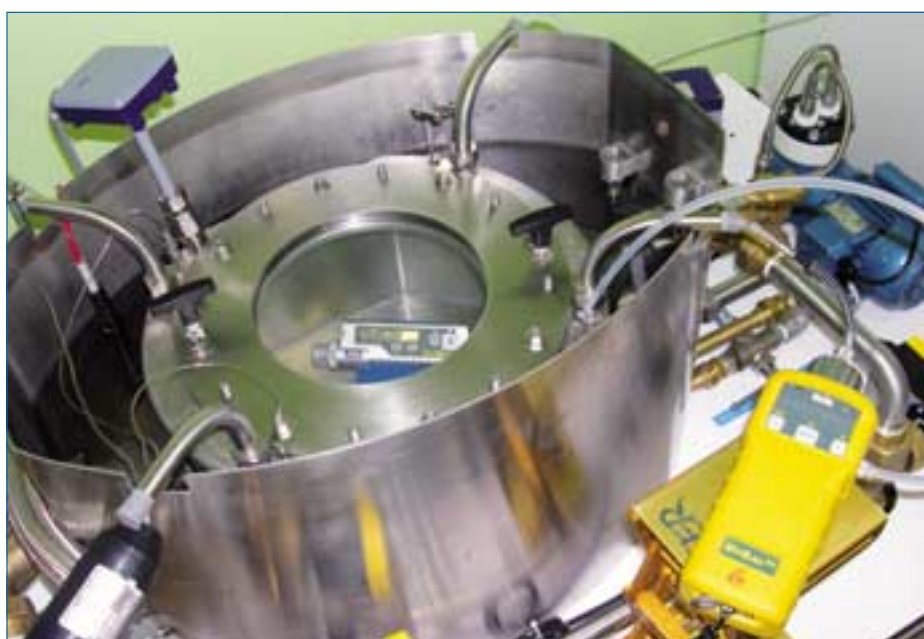


Figure 15. Exemple de mise en œuvre de PID sur un banc de générations de vapeurs

Annexe. Liste des principaux distributeurs de détecteurs à photo-ionisation

Le tableau ci-dessous fournit une liste non exhaustive des revendeurs de détecteurs à photo-ionisation disponibles sur le marché français à la date de cette publication.

À noter que de nombreux renseignements et de nombreuses notes techniques sont disponibles au téléchargement sur les sites Internet des constructeurs.

Constructeur	Distributeur en France ⁵	Exemple de modèles
RAE systems www.raesystems.fr	RAE France	miniRAE 3000
Photovac www.photovac.com	Autochim www.autochim.fr	2020ppbPRO
Ion science www.ionscience.com	Équipements scientifiques SA www.es-France.com	PhoCheck+
Industrial Scientific www.indscifr.com	Fondis Electronic www.fondiselectronic.com	VX500 PID
hnu system www.hnu.com	Environnement Process & Analyse www.epanalyse.com	Modèle 102
BW Technologies www.gasmonitors.com	BW	GasAlertMicro 5 PID
MSA www.msanorthamerica.com	MSA Gallet www.gallet.fr	Sirius

Liste non exhaustive des principaux fabricants de PID

5. Certains appareils peuvent être revendus en France par plusieurs distributeurs. De même, les accords commerciaux évoluant, cette liste de revendeurs n'est pas pérenne.

Pour en savoir plus

[1] ● **Solvants organiques dans l'atmosphère des lieux de travail. Les détecteurs portables à lecture directe**, INRS, ED 952, 2005, 12 p.

[2] ● **The PID Handbook –Theory and applications of direct-reading photoionization detectors**, RAE Systems, 2^e édition, 2005

[3] ● **Évaluation des performances des détecteurs à photo-ionisation embarqués dans les détecteurs de gaz portables multigaz**, INRS, ND 2293, 2008, 10 p.

[4] ● Galland B., Martin P., Nicot T. et Poirot P., **Apport de l'utilisation de détecteurs à photo-ionisation pour la qualification en laboratoire d'un chromatographe en phase gazeuse**, 4^e colloque interdisciplinaire en instrumentation (Nancy, 17 au 17 octobre 2007), éditions Hermès

[5] ● **Profils d'exposition au perchloroéthylène dans le secteur du nettoyage à sec**, INRS, 2007, ND 2280, 16 p.

Pour commander les films (en prêt), les brochures et les affiches de l'INRS, adressez-vous au service prévention de votre CRAM ou CGSS.

Services prévention des CRAM

ALSACE-MOSELLE

(67 Bas-Rhin)
14 rue Adolphe-Seyboth
BP 10392
67010 Strasbourg cedex
tél. 03 88 14 33 00
fax 03 88 23 54 13
prevention.documentation@cram-alsace-moselle.fr
www.cram-alsace-moselle.fr

(57 Moselle)
3 place du Roi-George
BP 31062
57036 Metz cedex 1
tél. 03 87 66 86 22
fax 03 87 55 98 65
www.cram-alsace-moselle.fr

(68 Haut-Rhin)
11 avenue De-Lattre-de-Tassigny
BP 70488
68018 Colmar cedex
tél. 03 89 21 33 02
fax 03 89 21 62 21
www.cram-alsace-moselle.fr

AQUITAINE

(24 Dordogne, 33 Gironde,
40 Landes, 47 Lot-et-Garonne,
64 Pyrénées-Atlantiques)
80 avenue de la Jallère
33053 Bordeaux cedex
tél. 05 56 11 64 36
fax 05 57 57 70 04
documentation.prevention@cramaquitaine.fr

AUVERGNE

(03 Allier, 15 Cantal, 43 Haute-Loire,
63 Puy-de-Dôme)
48-50 boulevard Lafayette
63058 Clermont-Ferrand cedex 1
tél. 04 73 42 70 76
fax 04 73 42 70 15
preven.cram@wanadoo.fr

BOURGOGNE et FRANCHE-COMTÉ

(21 Côte-d'Or, 25 Doubs,
39 Jura, 58 Nièvre, 70 Haute-Saône,
71 Saône-et-Loire, 89 Yonne,
90 Territoire de Belfort)
ZAE Cap-Nord
38 rue de Cracovie
21044 Dijon cedex
tél. 03 80 70 51 32
fax 03 80 70 51 73
prevention@cram-bfc.fr
www.cram-bfc.fr

BRETAGNE

(22 Côtes-d'Armor, 29 Finistère,
35 Ille-et-Vilaine, 56 Morbihan)
236 rue de Châteaugiron
35030 Rennes cedex
tél. 02 99 26 74 63
fax 02 99 26 70 48
drpcdi@cram-bretagne.fr
www.cram-bretagne.fr

CENTRE

(18 Cher, 28 Eure-et-Loir, 36 Indre,
37 Indre-et-Loire, 41 Loir-et-Cher, 45 Loiret)
36 rue Xaintrailles
45033 Orléans cedex 1
tél. 02 38 81 50 00
fax 02 38 79 70 29
prev@cram-centre.fr

CENTRE-OUEST

(16 Charente, 17 Charente-Maritime,
19 Corrèze, 23 Creuse, 79 Deux-Sèvres,
86 Vienne, 87 Haute-Vienne)
4 rue de la Reynie
87048 Limoges cedex
tél. 05 55 45 39 04
fax 05 55 79 00 64
cirp@cram-centreouest.fr
www.cram-centreouest.fr

ÎLE-DE-FRANCE

(75 Paris, 77 Seine-et-Marne,
78 Yvelines, 91 Essonne, 92 Hauts-de-Seine,
93 Seine-Saint-Denis, 94 Val-de-Marne,
95 Val-d'Oise)
17-19 place de l'Argonne
75019 Paris
tél. 01 40 05 32 64
fax 01 40 05 38 84
prevention.atmp@cramif.cnamts.fr

LANGUEDOC-ROUSSILLON

(11 Aude, 30 Gard, 34 Hérault,
48 Lozère, 66 Pyrénées-Orientales)
29 cours Gambetta
34068 Montpellier cedex 2
tél. 04 67 12 95 55
fax 04 67 12 95 56
prevdoc@cram-lr.fr

MIDI-PYRÉNÉES

(09 Ariège, 12 Aveyron, 31 Haute-Garonne,
32 Gers, 46 Lot, 65 Hautes-Pyrénées,
81 Tarn, 82 Tarn-et-Garonne)
2 rue Georges-Vivent
31065 Toulouse cedex 9
tél. 0820 904 231 (0,118 €/min)
fax 05 62 14 88 24
doc.prev@cram-mp.fr

NORD-EST

(08 Ardennes, 10 Aube, 51 Marne,
52 Haute-Marne, 54 Meurthe-et-Moselle,
55 Meuse, 88 Vosges)
81 à 85 rue de Metz
54073 Nancy cedex
tél. 03 83 34 49 02
fax 03 83 34 48 70
service.prevention@cram-nordest.fr

NORD-PICARDIE

(02 Aisne, 59 Nord, 60 Oise,
62 Pas-de-Calais, 80 Somme)
11 allée Vauban
59662 Villeneuve-d'Ascq cedex
tél. 03 20 05 60 28
fax 03 20 05 79 30
bedprevention@cram-nordpicardie.fr
www.cram-nordpicardie.fr

NORMANDIE

(14 Calvados, 27 Eure, 50 Manche,
61 Orne, 76 Seine-Maritime)
Avenue du Grand-Cours, 2022 X
76028 Rouen cedex
tél. 02 35 03 58 22
fax 02 35 03 58 29
prevention@cram-normandie.fr

PAYS DE LA LOIRE

(44 Loire-Atlantique, 49 Maine-et-Loire,
53 Mayenne, 72 Sarthe, 85 Vendée)
2 place de Bretagne
44932 Nantes cedex 9
tél. 0821 100 110
fax 02 51 82 31 62
prevention@cram-pl.fr

RHÔNE-ALPES

(01 Ain, 07 Ardèche, 26 Drôme,
38 Isère, 42 Loire, 69 Rhône,
73 Savoie, 74 Haute-Savoie)
26 rue d'Aubigny
69436 Lyon cedex 3
tél. 04 72 91 96 96
fax 04 72 91 97 09
preventionrp@cramra.fr

SUD-EST

(04 Alpes-de-Haute-Provence,
05 Hautes-Alpes, 06 Alpes-Maritimes,
13 Bouches-du-Rhône, 2A Corse Sud,
2B Haute-Corse, 83 Var, 84 Vaucluse)
35 rue George
13386 Marseille cedex 5
tél. 04 91 85 85 36
fax 04 91 85 75 66
documentation.prevention@cram-sudest.fr

Services prévention des CGSS

GUADELOUPE

Immeuble CGRR, Rue Paul-Lacavé, 97110 Pointe-à-Pitre
tél. 05 90 21 46 00 – fax 05 90 21 46 13
lina.palmont@cgss-guadeloupe.fr

GUYANE

Espace Turenne Radamonthe, Route de Raban,
BP 7015, 97307 Cayenne cedex
tél. 05 94 29 83 04 – fax 05 94 29 83 01

LA RÉUNION

4 boulevard Doret, 97405 Saint-Denis Messag cedex 9
tél. 02 62 90 47 00 – fax 02 62 90 47 01
prevention@cgss-reunion.fr

MARTINIQUE

Quartier Place-d'Armes, 97210 Le Lamentin cedex 2
tél. 05 96 66 51 31 – 05 96 66 51 32 – fax 05 96 51 81 54
prevention972@cgss-martinique.fr

COLLECTION DES AIDE-MÉMOIRE TECHNIQUES

Les avancées scientifiques et techniques de ces dernières années permettent d'envisager de manière satisfaisante la détection en temps réel des polluants chimiques des atmosphères des lieux de travail. Il est possible de trouver facilement sur le marché des appareils portables qui permettent, pour des investissements de quelques centaines à quelques milliers d'euros, de détecter, soit des gaz ou des vapeurs, soit des aérosols.

Déceler facilement, rapidement et à moindre coût la présence d'un produit polluant et évaluer en temps réel sa concentration sont des critères qui contribuent à amplifier la distribution de ces détecteurs au sein des services de prévention des entreprises.

Cet engouement est particulièrement notable dans le domaine de la détection des vapeurs organiques. Différents systèmes existent pour assurer cette fonction, mais, parmi eux, le détecteur à photo-ionisation (PID pour *Photo Ionisation Detector*) est le plus répandu.

L'objet de cet aide-mémoire technique est de rappeler les principes et les précautions d'usage de la détection en temps réel de vapeurs organiques avec un détecteur portable de la famille des PID. Après une description de ces appareils, leurs principales caractéristiques métrologiques sont listées et commentées, puis des exemples concrets d'applications dans le domaine de l'hygiène et la sécurité au travail sont présentés.

