Matériels de détection gaz et liquide

Détection : n.f. ; Action de déceler l'existence de ce qui est caché.[5]

Analyse : n.f ; Etude faite en vue de discerner les différentes parties d'un tout.[5]

Matériel de détection :

Un détecteur est un matériel portable, autonome permettant une mesure instantanée ou quasi instantanée d'une concentration d'une substance plus ou moins ciblée. Par rapport à des techniques classiques d'analyse, un détecteur est simple d'utilisation. Il donne des résultats rapidement. Il possède des coûts de fonctionnement et d'investissement généralement peu coûteux.

Il peut permettre une détection qualitative mais plus généralement une détection quantitative. Soit à partir d'une substance supposée présente dans une atmosphère, permettre de quantifier sa concentration et d'en déterminer les risques engendrés (inflammabilité, toxicité, corrosivité,…).
Le matériel de détection est basé sur plusieurs types de technologies :

- oxydation catalytique pour les explosimètres,
- conductibilité thermique pour les catharomètres,
- détection infra-rouge,
- réaction électrochimique,
- colorimétrie par tubes réactifs,
- photo-ionisation,
- spectrophotométrie de flamme,
- spectrométrie à mobilité ionique,

La plupart des appareils de détection sont adaptés à une utilisation en intervention par les sapeurs-pompiers avec des caractéristiques suivantes :

- anti-déflagrant,
- rapidité et facilité de mise en œuvre,
- fiabilité dans les mesures,
- robustesse,
- résultats instantanés,
- autonomie.

Néanmoins, chaque appareil est généralement spécifique et aucun ne permet de donner la composition exacte qualitativement et quantitativement d'une atmosphère. Ces appareils, malgré les évolutions technologiques, sont bien adaptés à une utilisation de terrain mais ils peuvent être utilisés uniquement à déceler la présence de produits de manière ciblée. Ils ne peuvent pas donner la composition exacte d'un milieu.

L'arrêté du 23 mars 2006 fixant le Guide National de Référence relatif aux risques chimiques et biologiques établie l'équipement de base d'une équipe de reconnaissance et une équipe d'intervention risque chimique. En terme de détection, l'armement minimum est défini comme suit :

Désignation des matériels		Equipe d'intervention	Equipe de reconnaissance	Observations
Détection air	Explosimètre	1	1	
	Toximètre ou lot de tubes réactifs	1		
			1	Detection minimum CO, H_2S, CL_2, NH_3
	Oxygènomètre	1	1	
	Catharomètre	1		
	Appareil de détection de toxique de guerre	1		
Détection liquide	Papier pH	1	1	
	Papier indicateur PDF1	1	1	
	Ph-mètre	1		
	Oxygénomètre	1		
	Conductimètre	1		

Matériel d'analyse

Il permet de faire une analyse chimique des différents composants d'un échantillon. L'étape suivante permet en théorie de définir les différents risques présents.
Les techniques d'analyse sont nombreuses citons :

- la chromatographie,
- la spectrophotométrie,
- la spectrométrie de masse,
- la résonance magnétique nucléaire.

La plupart des technologies d'analyse sont difficilement projetables sur le terrain compte tenu :

- de la technicité de mise œuvre,
- des résultats différés,
- de la fragilité de l'instrumentation,
- des connaissances techniques nécessaires à l'utilisation.

Néanmoins, l'analyse permet une investigation plus complète que la détection mais elle est souvent limitée dans sa mise en œuvre à partir de laboratoires, son utilisation sur le terrain reste complexe. Actuellement, en France, seul les UIISC et le BMPM disposent de matériels d'analyse transportables sur le terrain, la DDSC a acheté 4 analyseurs de spectrométrie de masse destinés aux zones de type MGPi, DAXEL IIc.

Précautions d'usage en terme de détection

Les mélanges

On se rend compte au travers des illustrations précédentes que la détection d'un produit inconnu dans l'air est un besoin impérieux qui s'impose aux sapeurs pompiers.
La procédure est la suivante : une mesure est faite avec l'appareil jugé le plus adéquat. La valeur lue la plus haute est comparée aux bases de données afin de donner une idée sur la toxicité du produit recherché à de telles concentrations.

Deux problèmes se posent :

- en cas d'identification préalable incorrecte ou impossible. Un faux positif peut induire en erreur
- un mélange de produits toxique présente rarement une toxicité représentant la moyenne pondérée des composants.(6)

Les effets de la dilution

La concentration d'un produit est aussi une source d'erreur. La mesure de pH d'un acide fort concentré à l'aide de papier pH peut ne pas être effective si la quantité d'eau de l'acide est trop faible.

Dans le même registre certain tubes Draeger ne virent pas à des concentrations trop importantes. (7)

L'Evolution du produit dans l'espace et dans le temps - fuite de gaz, notion d'hétérogénéité des concentrations

Une source d'erreur commune est l'enseignement de la densité des gaz. Enseignement typique d'une extrapolation de règles de laboratoire au terrain parfaitement fausse.

Les gaz plus léger que l'air vont monter, soit. Etudions le cas de l'ammoniac. M= 17 ce gaz devrait respecter la règle de la poussée d'Archimède. Mais faisant fi des règles de physique ce gaz adopte le comportement inverse. En effet, lors d'une fuite la détente du gaz provoque un abaissement de la température or la densité est donnée à 20 °C et non à -33°C. A cette température le gaz se comporte comme un gaz lourd (un œil attentif sur un logiciel de modélisation gazeuse tel CAMEO assurera le lecteur du bien fondé de cette remarque). De plus, le gaz par un phénomène appelé surfusion aura tendance à ne pas se mélanger malgré un bilan enthalpique favorable.
Cette deuxième remarque nous amène à toujours avoir un œil critique lors d'une mesure sur l'homogénéité du mélange. Pour simplifier, si une mesure d'explosimètrie nous indique 10 % de LIE, somme-nous en situation dangereuse ou non ? La logique qui consiste à parier en l'homogénéité du système laisse à penser que oui. La pratique est moins formelle, qui n'a pas trouvé une nappe résiduelle à la cave ou à l'étage supérieur lors d'une reconnaissance pour fuite de gaz ? La plupart du temps nous devons effacer de notre esprit qu'une seule mesure nous apporte la valeur réelle. Nous recherchons la valeur la plus pénalisante. Mais le milieu n'est jamais homogène, notre recherche doit être continue et surtout balayer large géographiquement parlant.

Colorimétrie par tubes

Fonctionnement :

Un tube colorimétrique est un tube de verre dont les extrémités sont scellées et qui contient un produit chimique imprégné sur des granulés qui réagit par changement de coloration au contact du gaz ou de la vapeur à détecter. Pour effectuer la mesure, il suffit de briser les extrémités du tube et de pomper à travers ce dernier un certain volume d'air. La concentration estimée du polluant est lue sur l'échelle graduée du tube.

Emploi :

Les tubes colorimétriques se hissent au premier rang des systèmes de détection. Il existe un large éventail de produit détecté et permet une détection qualitative certes limitée et une détection quantitative. Il existe environ une gamme de 200 tubes basée sur une trentaine de réactions distinctes. L'assemblage des différents couches de produits chimiques va permettre d'améliorer la spécificité. Certains tubes permettent de déceler un certain nombre de composés différents appartenant à une même classe de produits chimiques. Il est donc important de bien lire la notice du constructeur avant utilisation. Il est également possible d'utiliser un tube spécifique sur une substance autre pour cela il convient de se référer aux bases de données fournies par le constructeur (Voice pour les tubes Draeger).

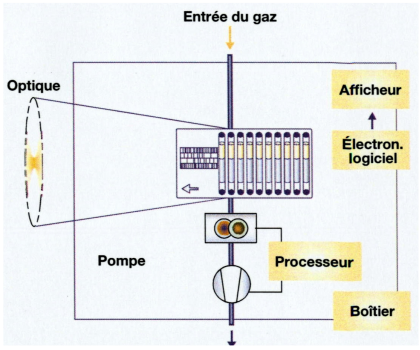
Caractéristiques :

- portable,
- facile d'utilisation,
- possibilité d'automatiser les mesures (pompe de type Accuro ou Quantimeter),
- gamme de produits détectée importante (200 tubes environ, pour 800 substances détectables),
- permet la mesure de pollution de sol et d'eau Drager™ Kit DLE®
- rapidité des mesures.

Limites d'utilisation :

- recherche limité en terme qualitatif,
- dates de limite d'utilisation,
- coût réduit à l'investissement mais non négligeable en terme de fonctionnement (renouvellement des tubes biennal),
- peu de précision de la mesure (5 à 50%),
- interférent,
- sensibilité aux conditions climatiques d'utilisation et de stockage.

Colorimétrie par plaquettes



Fonctionnement :

Les plaquettes fonctionnent sur le même principe que les tubes avec une automatisation des tâches effectuée par un analyseur CMS (Chip Measurement System). Il procède à l'ouverture des extrémités d'un capillaire, pompe un volume d'air défini et affiche un résultat après lecture optique de la réaction. Il est équipé d'un enregistreur permettant de sauvegarder les mesures.

Emploi :

Les plaquettes colorimétriques sont présentée comme une évolution à l'utilisation des tubes réactifs avec un emploi similaire mais limité à la seule détection quantitative.

Caractéristiques :

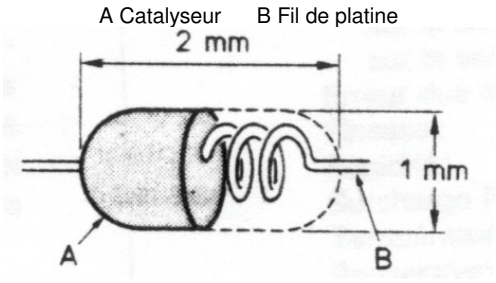
- portable,
- facile d'utilisation,
- coût réduit à l'investissement mais non négligeable en terme de fonctionnement (renouvellement des plaquettes biennal)
- gamme de produits détectée,
- possibilité d'enregistrement des mesures effectuées (50 dernières mesures effectuées date et heures de ces mesures)
- rapidité des mesures,

Limites d'utilisation :

- dates de péremption
- précision de la mesure supérieure au tube (10 à 15% du domaine de mesure)
- interférent
- sensibilité au condition climatique d'utilisation à corriger en fonction des données fournis par le constructeur,
- absence de « lisibilité » par l'opérateur sur la plaquette,
- une coloration différente de celle prévue par le fabricant ne sera pas détecté par le CMS
- une saturation dès le premier coup de pompe ne sera pas détectée par l'opérateur.

Explosimètre à oxydation catalytique

Fonctionnement



Le principe de fonctionnement repose sur l'oxydation du gaz par un filament de platine chauffé électriquement (400° C à 600°C). La concentration du gaz est suivie en mesurant les variations relatives de résistance des éléments. Elles résultent d'une augmentation de la température due à la combustion.

Emploi

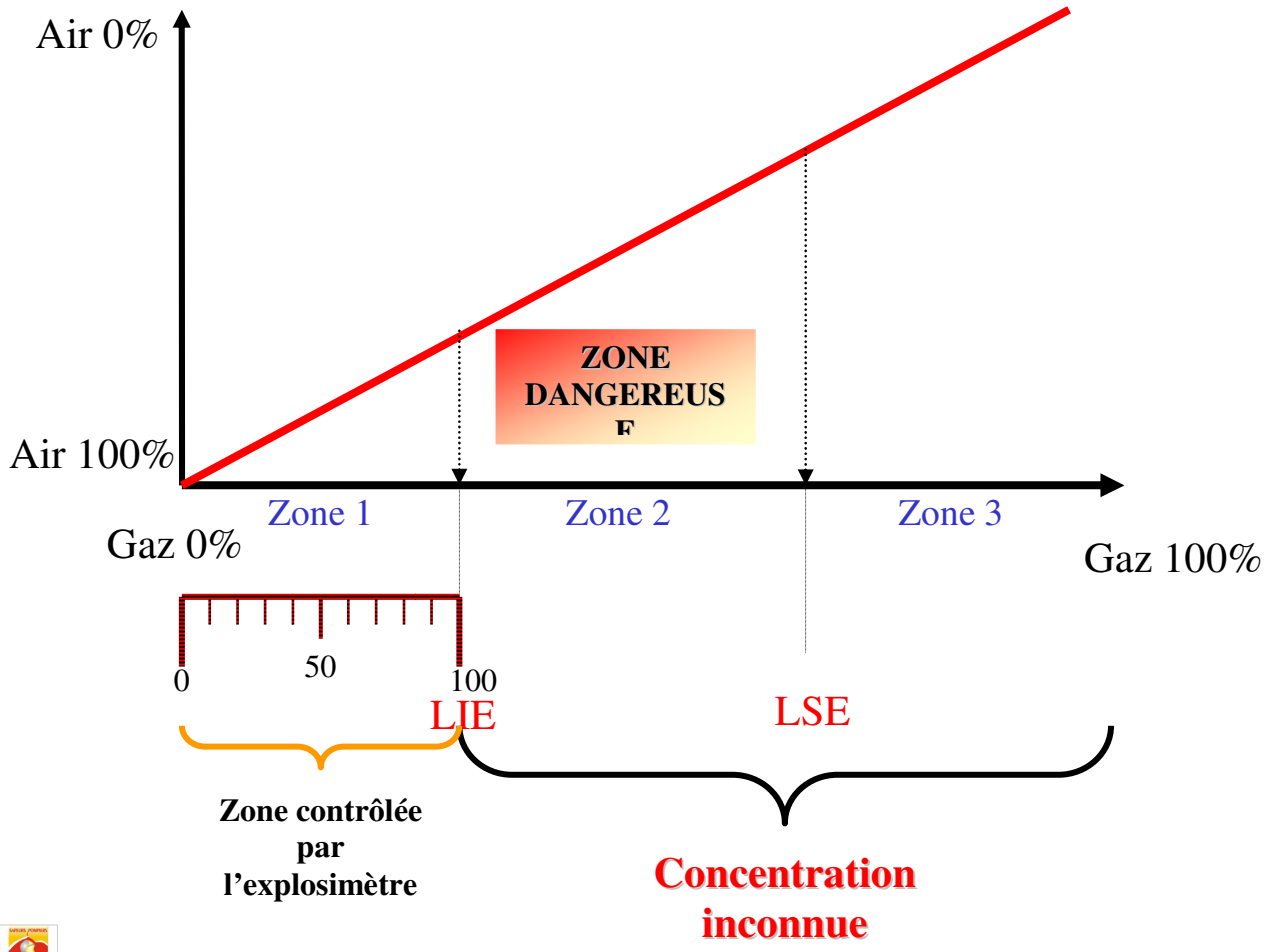
L'explosimètre est devenu un appareil d'usage courant par les sapeurs-pompiers pour détecter la présence d'un gaz ou de vapeur inflammable dans l'air. Il permet de déterminer le taux de concentration d'un gaz entre 0 et 100% de sa LIE et de déclencher des alarmes sonores et visuelles, lorsque les teneurs prédéterminées sont atteintes

Caractéristiques:

- rapidité de la mesure,
- reproductibilité de la mesure,
- coût inférieur à 400€ HT.

Limites d'utilisation :

- non spécificité de la mesure, tous les gaz inflammables donnent une réponse,
- incertitude des mesures en fonction du gaz étalon, nécessité de connaître : le gaz étalon, le gaz recherché et le facteur correctif correspondant à ce gaz, le cas échéant,
- gamme de mesure comprise entre 0 et 100% de la LIE,
- les poussières, certaines vapeurs (silicones, plomb, composés soufrés, composés halogénés peuvent empoisonner le catalyseur,
- les concentrations élevées de gaz inflammables peuvent donner des réponses non linéaires,
- un apport d'oxygène faible (<15%) peut nuire à la fiabilité des mesures.



Les explosimètres sont réglés pour un mélange de base, constitué d'air et d'un gaz déterminé. Ces appareils sont donc étalonnés.
Chaque explosimètre possède un gaz étalon. Il est donc possible que deux appareils soient tarés différemment.
De surcroît, les valeurs indiquées, relatent une concentration entre 0 et 100% de la LIE du gaz étalon.
Afin d'utiliser correctement ces appareils, les constructeurs, à l'issue d'une multitude de tests, ont élaboré une liste de facteurs correctifs correspondants chacun à un gaz.
Cette liste doit accompagner en permanence l'explosimètre auquel elle se rapporte.Afin d'exploiter correctement les indications fournies par l'explosimètre, il est indispensable de connaître:

• *le gaz étalon,*
• *le gaz recherché,*
• *le facteur correctif correspondant à ce gaz.*

-Purge de l'appareil à l'air frais.
-S'assurer que le mélange soit bien air/gaz, car l'explosimètre a besoin d'oxygène pour effectuer ses analyses.
-Attention aux mélanges poussiéreux qui risquent d'obturer le filtre d'entrée.
-Attention aux mélanges à haute température, car la condensation dans l'appareil peut l'endommager et fausser les relevés explosimètriques.
-Attention à la vapeur et la saturation en humidité qui risquent de détériorer le filament et la pompe de l'explosimètre.
-Attention aux vapeurs d'essence avec plomb tétraéthyl, produits chlorés, silicones ou sulfureux. Risques de destruction du filament.
-Ne pas aspirer de liquide.
-Ne pas aspirer les fumées. Dépôts de cendres et de goudron sur le filtre.
-Ne pas insister avec une atmosphère au-dessus de la LIE, il y a risque d'usure prématurée du filament.
-Dans tous les cas, doubler au minimum les mesures.**<u>Catharomètre</u>**

Fonctionnement :

Cette méthode repose sur la variation de conductivité thermique du mélange gazeux qui entoure le capteur. L'élément est chauffé par effet Joule. La température à laquelle il se stabilise dépend de la puissance fournie et des échanges thermiques avec le milieu gazeux. Lorsque la composition du mélange varie, sa conductivité thermique est modifiée ce qui a pour conséquence une variation de la dissipation d'énergie de l'élément. Ce phénomène peut être mesuré sous forme de variations de la température et de la résistance électrique de l'élément.

Emploi :

Ce matériel est d'usage courant par agents de GDF pour détecter la présence d'un gaz ou de vapeur inflammable dans l'air. Il permet de déterminer le taux de concentration et de déclencher des alarmes sonores et visuelles, lorsque les teneurs prédéterminées sont atteintes

Caractéristiques :

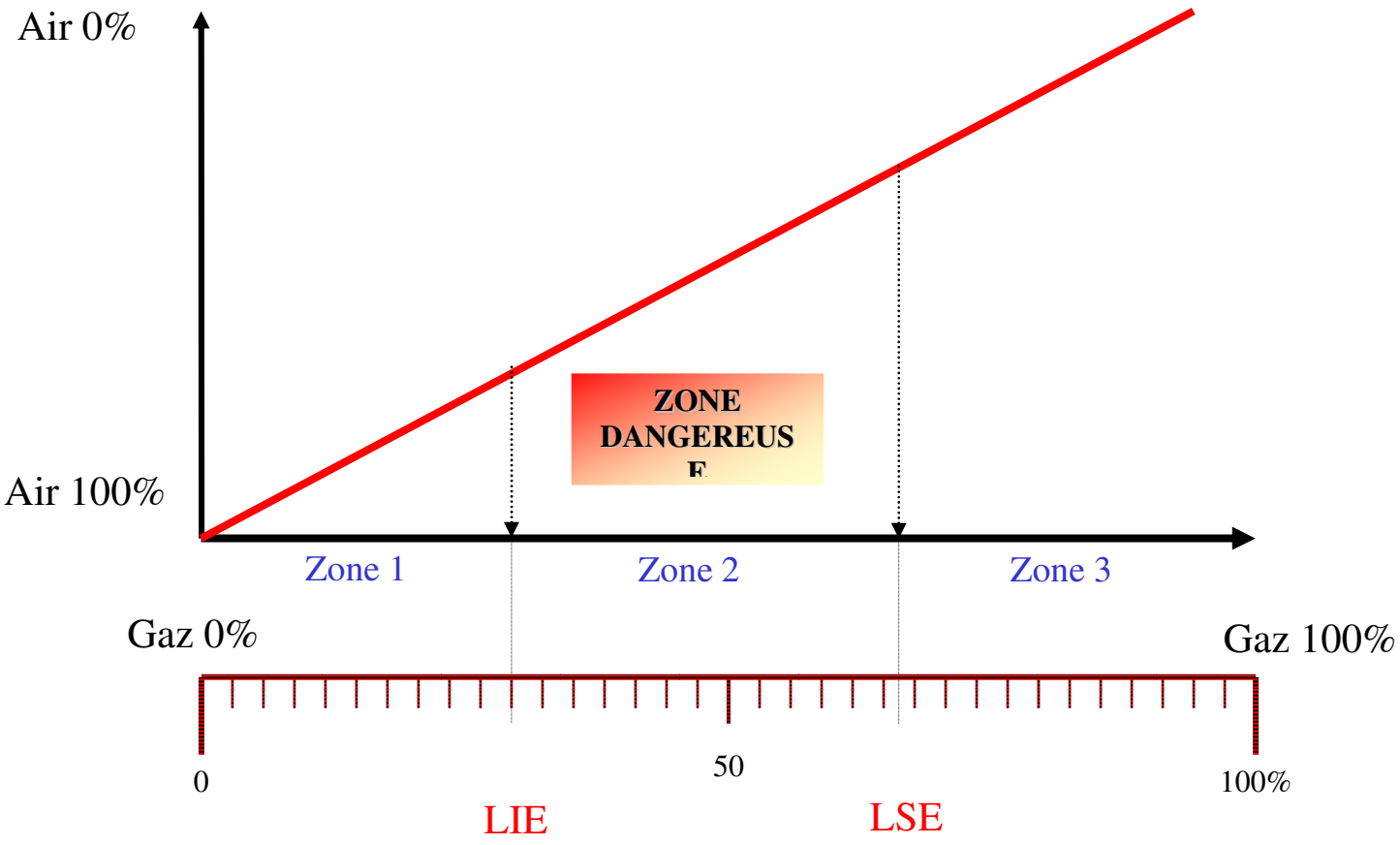
- rapidité de la mesure,
- reproductibilité de la mesure,
- coût inférieur à 500€ HT.

Limites d'utilisation :

- non spécificité de la mesure,
- incertitude des mesures en fonction du gaz étalon, nécessité de connaître : le gaz étalon, le gaz recherché et le facteur correctif correspondant à ce gaz, le cas échéant,
- la détection est sensible à la température, l'humidité, la poussière et la vitesses de l'air,
- les gaz détectés doivent posséder des propriétés physiques différents de l'air (conductivité thermique, viscosité…),

- le mélange gazeux ne peut être que binaire (un seul gaz présent dans l'air).

Utilisé par les services du Gaz de France, le catharomètre est un appareil portatif permettant de connaître une concentration de gaz dans un volume d'air.
Contrairement à l'explosimètre, il indique le pourcentage du gaz recherché entre 0 et 100% du volume total analysé.

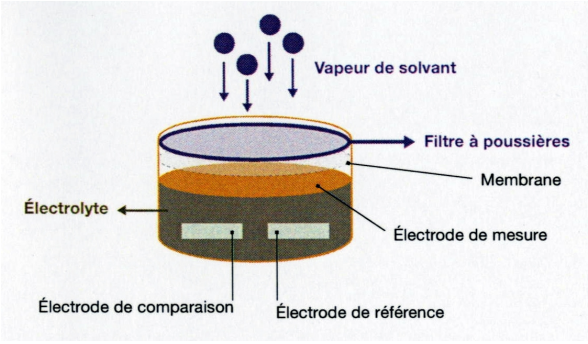


Zone contrôlée par le catharomètre

<u>Détection électrochimique</u>

Fonctionnement :

Le produit à analyser arrive par diffusion ou par pompage vers une électrode sensible et est soit oxydé, soit réduit. Le courant électrique produit par cette réaction proportionnelle à la quantité de produit permet de connaître la concentration du produit.



Emploi :

Les détecteurs électrochimiques sont devenus des appareils d'usage courant par les sapeurs-pompiers pour détecter la présence d'un gaz toxique (O_2, CO, H_2S, NH_3, Cl_2…) dans l'air. Ils permettent de déterminer le taux de concentration d'un gaz et de déclencher des alarmes sonores et visuelles, lorsque les teneurs prédéterminées sont atteintes. Les cellules électrochimiques peuvent être montées individuellement ou à plusieurs sur le même appareil soit à demeure soit interchangeable. Dans le cas de cellule interchangeable, il convient de veiller au

maintien de la polarisation des cellules. En effet, une cellule électrochimique doit être polarisée pour être fonctionnelle, or le temps de polarisation varie en fonction du type de la cellule mais peut atteindre 72h. Les capteurs de dernière génération ne présentent plus cet inconvénient.

Caractéristiques:

- rapidité de la mesure,
- reproductibilité de la mesure,
- coût inférieur à 200€ HT mais celui-ci dépend toutefois de l'exotisme du gaz à mesurer,
- facilité d'utilisation.

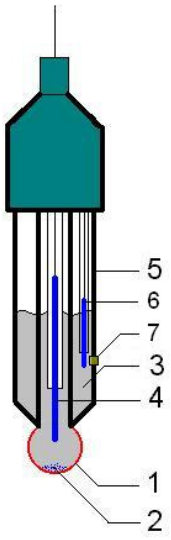
Limites d'utilisation :

- les autres gaz et vapeurs peuvent causer des interférences
- la détection est sensible à la température, l'humidité, la poussière et la vitesses de l'air,
- le capteur peut être progressivement consommé par une concentration élevée de gaz
- la durée de vie des capteurs est parfois limitée,
- saturation de l'électrolyte,
- avant acquisition de ce type de matériel il convient de définir le gaz à détecter, les filtres à placer en amont de la membrane pour arrêter les éventuels gaz interférents ;

pH métrie électronique

Fonctionnement :

Le pH-mètre est généralement constitué d'un boîtier électronique permettant l'affichage de la valeur numérique du pH et d'une électrode de verre permettant la mesure. Son fonctionnement est basé sur le rapport qui existe entre la concentration en ions H_3O^+ (définition du pH) et la différence de potentiel électrochimique qui s'établi dans l'électrode de verre. En réalité cette dernière est constituée de deux électrodes, l'une standard dont le potentiel est constant et connu, l'autre à potentiel variable (fonction du pH). A pH 7, le potentiel entre les deux électrodes est nul. Une fois l'appareil étalonné à l'aide de solutions tampon (souvent de pH 4, 7 et 10), on peut déterminer la valeur du pH par simple corrélation, la différence de potentiel évoluant proportionnellement à la valeur du pH.



1	Partie sensible de l'électrode en verre poreux
2	Précipité de KCl
3	Solution interne de HCl
4	Électrode au calomel
5	Corps de l'électrode
6	Référence de calomel
7	Jonction avec la solution à étudier

Emploi :

Les pH-mètres électroniques sont devenues transportables sur le terrain et miniaturisé. Il est de venu facile d'effectuer des mesures de solution sur intervention pour confirmer et préciser des mesures de pH effectuées à l'aide de bandelettes.

Caractéristiques :

- Coût réduit,
- Précision de la mesure plus importante que le papier pH

Limites d'utilisation :

- Calibrage nécessaire,
- Compensation de la température nécessaire