Institut de Recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail

PhareSST

Rapports de recherche scientifique | Rapports

2003

Les interférences sur les détecteurs à piles électrochimiques

Claire C. Austin
Université du Québec à Trois-Rivières

Brigitte Roberge
IRSST

Jérôme Arbarétaz
Université du Québec à Trois-Rivières

Nicole Goyer
IRSST

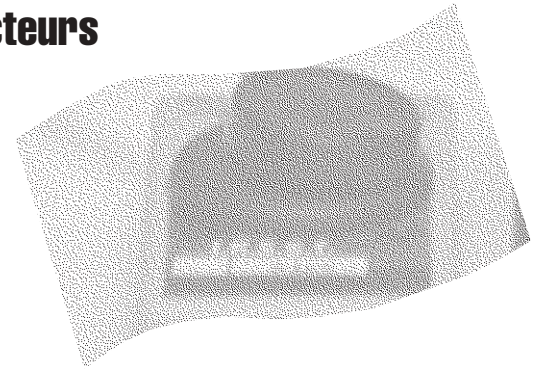
Suivez ce contenu et d'autres travaux à l'adresse suivante: https://pharesst.irsst.qc.ca/rapports-scientifique

Citation recommandée

Austin, C. C., Roberge, B., Arbarétaz, J. et Goyer, N. (2003). *Les interférences sur les détecteurs à piles électrochimiques* (Rapport n° R-323). IRSST.

Ce document vous est proposé en libre accès et gratuitement par PhareSST. Il a été accepté pour inclusion dans Rapports de recherche scientifique par un administrateur autorisé de PhareSST. Pour plus d'informations, veuillez contacter pharesst@irsst.qc.ca.

Les interférences sur les détecteurs à piles électrochimiques



ÉTUDES ET RECHERCHES

Claire C. Austin
Brigitte Roberge
Jérôme Arbarétaz
Nicole Goyer

Janvier 2003 R-323

RAPPORT

irsst

Solidement implanté au Québec depuis l980,
l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé
et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme
de recherche scientifique reconnu internationalement
pour la qualité de ses travaux.

NOS RECHERCHES *travaillent* pour vous !

MISSION

- Contribuer, par la recherche, à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles ainsi qu'à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes.
- Offrir les services de laboratoires et l'expertise nécessaires à l'action du réseau public de prévention en santé et en sécurité du travail.
- Assurer la diffusion des connaissances, jouer un rôle de référence scientifique et d'expert.

Doté d'un conseil d'administration paritaire où siègent en nombre égal des représentants des employeurs et des travailleurs, l'IRSST est financé par la Commission de la santé et de la sécurité du travail.

POUR EN SAVOIR PLUS...

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour. De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement.
www.irsst.qc.ca

Pour connaître l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par l'Institut et la CSST.
Abonnement : 1-817-221-7046

Dépôt légal
Bibliothèque nationale du Québec
2003

IRSST - Direction des communications
505, boul. De Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : (514) 288-1551
Télécopieur : (514) 288-7636
publications@irsst.qc.ca
www.irsst.qc.ca
© Institut de recherche Robert-Sauvé
en santé et en sécurité du travail,
janvier 2003.

Les interférences sur les détecteurs à piles électrochimiques

ÉTUDES ET RECHERCHES

Claire C. Austin[1], Brigitte Roberge[2], Jérôme Arbarétaz[1] et Nicole Goyer[2]

[1] Université du Québec à Trois-Rivières
[2] Hygiène du travail, IRSST

RAPPORT

Cliquez recherche
www.irsst.qc.ca

Cette publication est disponible
en version PDF
sur le site Web de l'IRSST.

Cette étude a été financée par l'IRSST. Les conclusions et recommandations sont celles des auteurs.

CONFORMÉMENT AUX POLITIQUES DE L'IRSST

Les résultats des travaux de recherche publiés dans ce document
ont fait l'objet d'une évaluation par des pairs.

TABLE DES MATIÈRES

Page

RÉSUMÉ 3

1. INTRODUCTION 4

2. MÉTHODOLOGIE 6

3. RÉSULTATS 12

4. DISCUSSION 15

5. CONCLUSION 20

6. RECOMMANDATION 20

7. RÉFÉRENCES 21

8. REMERCIEMENTS 22

ANNEXE 1 : INTERFÉRENCES RAPPORTÉES PAR LES FABRICANTS 23

ANNEXE 2 : COURBES DES RÉPONSES DES DÉTECTEURS ÉLECTROCHIMQUES 24

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : CARACTÉRISTIQUES DES DÉTECTEURS ÉTUDIÉS 9

TABLEAU 2 : DÉTECTEURS ÉLECTROCHIMIQUES – SOMMAIRE DES RÉSULTATS ... 14

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : SCHÉMA DE LA CHAMBRE DE GÉNÉRATION 10

FIGURE 2 : SCHÉMA POUR LA GÉNÉRATION DE FORMALDÉHYDE 11

FIGURE 3 : SCHÉMA POUR L'EXPOSITION VIA LE SYSTÈME D'ÉTALONNAGE 11

RÉSUMÉ

Les détecteurs à pile électrochimique mesurent le courant différentiel généré en présence des composés cibles présents dans l'air et celui de référence. L'amplitude de ce courant généré par la réaction chimique est proportionnelle à la concentration du composé cible. D'autres substances ayant un potentiel électrochimique différent de celui des composés cibles peuvent augmenter ou diminuer ce signal. Les fabricants des détecteurs et des systèmes de détection fournissent une liste limitée de telles sensibilisations croisées; cependant, les utilisateurs rapportent de façon anecdotique des interférences imprévues, par d'autres substances présentes dans les milieux de travail, notamment par des solvants. La littérature rapporte peu d'études traitant des interférences sur ce type de système de détection. Le but de la présente étude expérimentale a été d'identifier de manière quantitative des effets non documentés sur le signal des systèmes de détection.

Les détecteurs à pile électrochimique mesurent principalement des gaz dont CO, H_2S, NO, NO_2 ou SO_2 présents dans l'air. Les effets sur le signal des détecteurs à pile électrochimique ont été étudiés quantitativement pour certaines substances communément retrouvées dans les industries, telles l'imprimerie, les pâtes et papiers, le plastique et la coiffure (acétone, ammoniac, dioxyde de carbone, chlore, dioxyde de chlore, trichloréthylène, o-chlorotoluène, cyclohexanone, diméthylsulfide, diméthyldisulfide, éthanol, formaldéhyde, n-hexane, sulfure d'hydrogène, alcool propylique, acétate d'isopropyl, éthane, méthanol, méthyle éthyle cétone, méthane, n-propanol, styrène, toluène, trichloréthylène et xylènes). Les détecteurts évalués étaient de marque *Biosystems* modèle Toxilog et Toxiultra, *BW Technologies* modèle GasAlert, *Dræger* modèle Datalogger 190, et *Industrial Scientific Corporation* modèle TX418. Ils ont été exposés pendant un maximum de 120 minutes dans une chambre expérimentale à des substances susceptibles d'interférer sur la réponse du système de détection, à des niveaux allant de 0,5 à 3 fois la valeur d'exposition moyenne pondérée admissible (VEMP) des substances suspectées. La VEMP en vigueur au Québec représente la valeur d'exposition moyenne pondérée pour une période de 8 heures par jour, en fonction d'une semaine de 40 heures, pour une substance chimique présente dans l'air dans la zone respiratoire du travailleur.

Les signaux électrochimiques ont été sujets à des effets positifs, négatifs ou aucun effet, selon les substances interférentes et le détecteur évalué. Des différences significatives dans la sensibilité aux substances interférentes ont été trouvées parmi différents modèles d'instruments ($p<0,05$). Les courbes de réponses des instruments ont été observées à différents temps d'exposition; les temps de montée ont été variables allant de 15 à plus de 120 minutes. La réponse maximale générée par des substances interférentes en l'absence de composés cibles allait de 10 à 500% de la VEMP des composés cibles du détecteur. Les temps de réaction allaient de 0,2 à 50 minutes, selon le détecteur et la concentration de la substance.

Une connaissance des substances pouvant interférer à des niveaux inférieurs à leur VEMP, incluant les substances non documentées par les fabricants, doit précéder les évaluations de l'exposition des travailleurs à l'aide de détecteurs à pile électrochimique. Ainsi, des biais potentiels peuvent être évités par l'élaboration d'une stratégie adéquate au milieu à évaluer et une sélection judicieuse des modèles de détecteurs.

Une des limites de l'étude réside dans l'exposition des détecteurs aux substances pouvant induire un faux effet sur le signal, en l'absence du composé cible pour lequel l'instrument a été conçu.

1. INTRODUCTION

Les détecteurs à piles électrochimiques, légers et portatifs, sont les types d'instruments à lecture directe personnels les plus communément utilisés pour mesurer les niveaux ambiants de gaz toxiques. Le système de détection consiste en une réaction chimique d'oxydation ou de réduction provoquée à une électrode. Le composé à doser diffuse à travers une membrane semi-perméable jusqu'à l'électrode sensible et la différence de courant créé à cette électrode et celui de l'électrode de contrôle ou référence est proportionnelle à la concentration de ce composé. D'autres substances ayant un potentiel électrochimique similaire à celui du composé cible peuvent affecter ce signal, résultant en un signal faussement positif ou négatif. Tel est le cas avec les produits chimiques appartenant à la même famille chimique (même colonne verticale dans le tableau périodique) que le composé cible.

La pile électrochimique est un cylindre qui contient deux ou, généralement, trois électrodes séparées par une couche d'électrolyte acide. Dans la majorité des piles, l'électrolyte est une solution d'acide sulfurique. Une extrémité de la pile est recouverte d'une membrane semi perméable aux gaz, qui est souvent constituée d'un polymère. Cette membrane peut être recouverte d'une substance particulière en fonction du contaminant ciblé. En plus, elle peut être jumelée à un filtre chimique pour éliminer de façon sélective les gaz qui ne devraient pas être détectés dans la cellule électrochimique.

Le gaz échantillonné pénètre dans la pile électrochimique en traversant cette membrane, et entre en contact avec l'électrolyte où une réaction d'oxydo réduction se produit. Cette électrode indicatrice est aussi appelée l'électrode de travail. Le gaz échantillonné qui diffuse dans la pile subit une oxydation à l'électrode indicatrice, selon les réactions suivantes:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$$
$$NO + 2\ H_2O \rightarrow HNO_3 + 3\ H^+ + 3\ e^-$$
$$H_2S + 4\ H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 8\ H^+ + 8\ e^-$$
$$SO_2 + 2\ H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2\ H^+ + 2\ e^-$$

L'électrode indicatrice est alors l'anode de la pile électrochimique. L'oxygène de l'air est réduit en eau à l'électrode auxiliaire, qui est ici la cathode, selon la réaction:

$$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$$

Par contre, le dioxyde d'azote est réduit à l'électrode de travail, selon la réaction:

$$NO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow NO + H_2O$$

La migration des substances chimiques dans l'électrolyte provoque un courant d'oxydo-réduction entre l'électrode indicatrice et l'électrode référence qui a une valeur fixe et constante selon le gaz à détecter. Cette différence de courant est amplifiée par un circuit électronique afin de connaître la concentration du gaz échantillonné.

La plupart des fabricants de détecteurs achètent les piles électrochimiques d'un autre fabriquant et

construisent leurs systèmes électroniques pour transformer le signal généré par la réaction électrochimique. Par exemple, les détecteurs fabriqués par *Biosystems Inc.*, *Industrial Scientific Corporation*, *BW Technologies* utilisent les piles électrochimiques, *Citicel*, faites par *City Technology Inc*.[1, 2], alors que *Dræger* fabrique ses propres piles électrochimiques. D'autres fabricants d'instruments fabriquent les leurs. Les limites de détection des piles électrochimiques spécifiées par les fabricants sont de 1,0 ppm pour les piles de CO, H_2S et de NO, et de 0,5 ppm pour celles de SO_2 et NO_2. Leur performance, parmi différents modèles d'instruments, varie notamment selon les différences dans le potentiel fixe opérationnel des piles électrochimiques, les systèmes électroniques utilisés pour transformer le signal, la membrane semi-perméable et les filtres chimiques utilisés.

Les fabricants des piles fournissent une liste limitée de substances dites interférentes. Les fabricants des détecteurs vérifient les effets de ces substances. Ils peuvent ou non inclure des filtres à l'intérieur de leurs détecteurs afin de réduire ou d'éliminer certaines sensibilisations croisées connues. L'Annexe 1 comprend les listes des interférences telles que rapportées par les fabricants de systèmes de détection ou d'instruments.[3-7] Ces informations sont semi-quantitatives et l'interprétation de ces tableaux est parfois incertaine et peut susciter de la confusion. Les conditions des essais sont peu ou pas documentées. Les informations ne décrivent pas s'il s'agit de sensibilisation croisée (substance présente avec le contaminant cible pour le détecteur) ou non. De plus, pour les détecteurs de marque *BW Technologies* et *Industrial Scientific Corporation,* certaines informations sur ce sujet ne sont pas incluses dans leur manuel d'instruction. Compte tenu que ces détecteurs utilisent les mêmes piles électrochimiques que *Biosystems* dans son modèle Toxiultra, l'hypothèse d'un comportement similaire a été retenue.

Les utilisateurs rapportent de façon anecdotique des cas de lectures erronées du gaz même si aucun des produits spécifiés par les fabricants comme pouvant causer une interférence n'était présent dans l'environnement de travail. Par contre, d'autres substances chimiques étaient présentes, notamment des solvants, et pourraient altérer le signal du système de détection. Leur présence est générée par le procédé de travail et par l'utilisation de certains produits en cours de production. Les sensibilisations documentées par les fabricants de divers détecteurs de monoxyde de carbone (CO), d'hydrogène sulfuré (H_2S), d'oxyde nitrique (NO), d'oxyde nitreux (NO_2) ou d'anhydride sulfureux (SO_2) comprennent, principalement, l'acétylène, le monoxyde de carbone, le chlore, l'éthylène, l'hydrogène, le chlorure d'hydrogène, le nitrile formique, le sulfure d'hydrogène, l'oxyde nitrique, le dioxyde d'azote, l'anhydride sulfureux, l'éthylène, l'hydrogène, l'oxyde nitreux. Un exemple de lecture erronée mal documentée par les fabricants d'instruments est l'interférence mutuelle du bioxyde de chlore et du chlore lors d'une mesure avec un détecteur à pile électrochimique mesurant le chlore.[8]

La littérature scientifique est relativement muette sur ce sujet. La présente étude, menée en laboratoire, vise à combler partiellement cette lacune. L'objectif de l'étude est d'identifier des substances chimiques générant un signal sur la pile. Ces substances sont susceptibles d'être présentes en milieu de travail simultanément aux gaz ciblés par les détecteurs à pile électrochimique, dans des situations de travail. Les essais seront faits uniquement en présence des substances chimiques identifiées en fonction des milieux de travail. Le signal observé est donc attribuable à cette substance.

2. MÉTHODOLOGIE

Quinze détecteurs pour la détection de CO, H_2S, NO, NO_2, SO_2, ont été évalués. Les noms, les modèles et les caractéristiques techniques de ces détecteurs sont présentés au tableau 1. Les détecteurs, préalablement étalonnés selon les méthodes décrites par les fabricants, ont été exposés à des substances chimiques susceptibles d'être présentes dans le milieu de travail en même temps que ceux pour lesquels ils sont conçus. Les substances ont été choisies à partir de situations de travail ciblées. Les 23 substances ou mélanges sont retenus :

- des alcools : méthanol, éthanol, isopropanol, n-propanol (ex : imprimerie),
- des cétones : acétone, cyclohexanone, méthyle éthyle cétone (ex : imprimerie, plastiques renforcés),
- des aldéhydes : formaldéhyde (ex : industrie des panneaux de bois),
- des hydrocarbures et hydrocarbures aromatiques : acétate isopropylique, toluène, styrène, xylène (ex : industrie chimique, plastiques renforcés),
- des produits de combustion : méthane, n-hexane, propane (ex : chariots élévateurs),
- des produits chlorés : chlore, dioxyde de chlore, trichloroéthylène (ex : papetières, traitement des eaux),
- des produits soufrés : sulfure d'hydrogène, méthyle mercaptan, sulfure de diméthyle, sulfure de diméthyldisulfide [a] (ex : compostage, papetières),
- des gaz : ammoniac, dioxyde de carbone, oxyde nitreux (ex : agriculture, élevage d'animaux, compostage).

Une chambre d'exposition en verre a été conçue par l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST). La Figure 1 illustre cette chambre cylindrique, d'un diamètre de 0,2 m et d'une hauteur de 0,32 m, pour un volume de 10 litres. Cette chambre était fermée hermétiquement avec un joint étanche circulaire situé sous son couvercle. De plus, elle était placée dans une hotte. Au-dessus de la chambre se trouvaient deux points d'entrée et un point de sortie pour les gaz ou les vapeurs de solvant. Chaque point d'entrée pouvait être ouvert ou fermé en direction de la chambre ou en direction du débitmètre à l'aide d'une valve. Le point de sortie était aussi muni d'une valve. Les solvants purs étaient introduits dans la chambre à travers un septum situé au point d'injection. Un point d'échantillonnage contrôlé par une valve était situé sur le couvercle de la chambre. Il servait également à laisser sortir des gaz ou des vapeurs de solvants hors de la chambre à la fin de l'essai. Un ventilateur était fixé au couvercle de la chambre afin d'assurer un mélange homogène des atmosphères. Ce ventilateur était arrêté durant les tests. Un manomètre situé au-dessus de la chambre mesurait la différence de pression entre la chambre et la pression atmosphérique. Les détecteurs à pile électrochimique étaient placés au fond de la chambre.

Les détecteurs préalablement étalonnés ont été exposés pendant deux heures à des concentrations de 0,5, 1,0 et 3,0 VEMP (valeur d'exposition moyenne pondérée annexe 1 du *Règlement sur la santé et la sécurité du travail*) des substances interférentes retenues.[9] Lorsqu'une réponse estimée significative était obtenue pour une faible concentration, les essais pouvaient être faits à nouveau pour une concentration supérieure. Une réponse significative est équivalente au double de la limite de détection des piles établie par leur fabricant. Tous les essais ont été effectués en

[a] Ces gaz constituent un mélange pour une série d'essais. En plus, le sulfure d'hydrogène seul a fait l'objet d'essais.

présence de la substance potentiellement interférente sans le gaz pour lequel le détecteur était conçu (gaz cible). En effet, ce gaz n'était pas présent dans la chambre d'exposition. L'effet à observer sur le signal du système de détection serait uniquement attribuable à la substance.

Les détecteurs ont aussi été exposés à un mélange d'alcool et d'hydrocarbures (150 ppm de méthanol + 150 ppm de toluène + 100 ppm de xylène) ainsi qu'à un mélange homologué de composés soufrés (16,4 ppm de sulfure d'hydrogène, 18,7 ppm de méthyle mercaptan, 18,8 ppm de diméthylsulfide et 19,1 ppm de diméthyldisulfide). Dans ce dernier cas, les détecteurs ont été exposés pendant seulement 10 minutes via leur système d'étalonnage. Les détecteurs étaient laissés au repos, entre chaque essai, dans une atmosphère propre, pendant au moins 24 heures. Cette période de repos ou récupération était importante afin de s'assurer que le détecteur n'était plus sous l'influence de la substance ayant fait l'objet de l'essai précédent.

Des volumes exacts et déterminés de solvants purs ont été injectés par micro seringue dans la chambre de génération via le septum pour obtenir la concentration désirée dans la chambre de génération conformément à l'équation suivante :

$$\text{Concentration (ppm)} = [V \times d \times 1\,000\ \text{mg/g} \div Vt] \times 24{,}45 / M$$

où :
- V = volume injecté de solvant (mL)
- d = densité du solvant (g/mL)
- Vt = volume total de la chambre de génération, 10 litres
- 24,45 = correspond à 22,4 L à 0 °C
- M = masse moléculaire du solvant (g)

Le solvant injecté se vaporisait pendant quelques minutes. La pression lue sur le manomètre augmentait légèrement au moment de l'injection. Pendant l'injection du solvant dans la chambre, tous les points d'entrée et de sortie de la chambre étaient fermés. L'air contenu dans la chambre était à la température et au taux d'humidité ambiants, 24 °C et 35 %. Un ventilateur assurait l'homogénéisation des vapeurs de solvant dans la chambre pendant les premières 5 à 10 minutes. La concentration du mélange d'essai était lue par un tube indicateur colorimétrique à la fin de l'essai.

Les vapeurs de formaldéhyde étaient générées par le passage d'un courant d'air à un débit de 0,2 Litre par minute (L/min) au-dessus d'un flacon contenant de 3 à 4 milligrammes (mg) de paraformaldéhyde chauffé à 80° C par un bain d'huile de silicone. Une partie de cet air, environ 0,1 L/min, était éliminé. L'air chargé de vapeurs de formaldéhyde entrait, sous la pulsion d'arrivée d'air comprimé à un débit de 55 L/min, dans la seconde chambre de génération. Les débits d'air étaient ajustés et contrôlés par un logiciel informatique conçu et réalisé par l'IRSST, permettant ainsi de varier les concentrations. La chambre de mélange était maintenue à une pression négative de 1 à 2 pouces d'eau (psi), afin d'éviter toute fuite accidentelle de formaldéhyde dans l'air du laboratoire. Une pompe à vide était située en aval de la chambre de génération (Figure 1), qui était reliée à la chambre de mélange du formaldéhyde généré. L'air était retiré de la chambre de génération à un rythme de 2,0 L/min dans la chambre de génération. Le débit était mesuré avec un débitmètre à bulle et ajusté avec une valve. Les débits étaient mesurés à l'aide de débitmètre à bulle et ajustés par une valve. La figure 2 illustre le schéma du montage utilisé pour générer les vapeurs de formaldéhyde. Un tube indicateur colorimétrique était placé au point d'échantillonnage de la chambre de génération pour connaître la concentration

des vapeurs de formaldéhyde générées dans cette chambre.

Les essais avec des gaz homologués en cylindre étaient effectués à l'aide de deux techniques distinctes. Une première technique utilisait le système d'étalonnage du détecteur ainsi que le débit recommandé. La figure 3 illustre ce montage. Pour ces essais, les détecteurs étaient alors exposés au gaz pour un période d'environ 10 minutes. Pour confirmer ou infirmer un résultat obtenu avec cette technique, une autre technique pouvait être utilisée pour une période de 120 minutes, identique à la période d'exposition aux vapeurs de solvants ou formaldéhyde.

Cette deuxième technique nécessitait le remplissage de la chambre de génération. Ce remplissage de la chambre par le gaz durait de 15 à 20 minutes, à un débit de 1 L/min. Ce débit est privilégié afin qu'il ne contribue pas à un effet et ainsi insérer un biais pour les essais effectués selon cette technique. L'air de la chambre était alors expulsé vers la hotte par les points d'entrée du gaz et de sortie. Le temps de remplissage de 15 minutes permettait d'assurer que la concentration du gaz dans la chambre soit égale à celle du cylindre. Le ventilateur assurait l'homogénéisation du gaz dans la chambre. Les deux points d'entrée et de sortie de la chambre étaient fermés à la fin du remplissage. Les détecteurs, déposés au fond de la chambre, étaient alors exposés pendant ce remplissage. La concentration du gaz était lue par un tube indicateur par colorimétrie à la fin de la période d'exposition des détecteurs.

Le chlore et le dioxyde de chlore ont été générés à l'aide de générateurs fabriqués par *Advanced Calibration Designs Inc.*[10-11] Les modèles utilisés étaient le modèle F100 pour le chlore et le modèle F150 pour le dioxyde de chlore. Chaque générateur contenait une cellule électrochimique emplie d'une solution générant la substance chimique souhaitée par application d'un courant électrique. La solution aqueuse électrolyte pour générer le chlore est composée, entre autres, de chlorures de lithium, de cuivre, d'acide chlorhydrique et d'éthylène glycol. Celle pour le dioxyde de chlore contient du chlorate et chlorite de sodium ainsi que du nitrate de lithium. Ce courant appliqué, exprimé en milliAmpère (mA) et le débit d'air sont ajustés par l'opérateur. La concentration générée est directement proportionnelle à ce courant et au débit de génération. Elle se calcule à partir de l'équation suivante fournie par le fabricant des générateurs, incluant les constantes et facteurs :

Concentration (ppm) = courant (mA) / débit (L/min) x 0,0718 (mA/L/min) × z

Où : z = facteur du gaz à générer :
2 pour le chlore, 1 pour le dioxyde de chlore.

Les détecteurs à pile électrochimique ont été exposés au chlore et au dioxyde de chlore via leur système d'étalonnage, tel qu'illustré à la figure 3.

Pour tous les essais, les lectures affichées sur les détecteurs étaient enregistrées à des intervalles maxima de 5 minutes afin de déterminer le temps de réaction des systèmes de détection. Pour tous les détecteurs, l'effet des substances auxquelles ils étaient exposés était analysé en fonction d'une absence d'effet, effet faux positif ou faux négatif. Les critères de décision étaient établis à deux fois la limite de détection des piles électrochimiques, ± 2 ppm pour les détecteurs de CO, NO et H_2S et ± 1,0 ppm pour les détecteurs de NO_2 et SO_2. Les essais démontrant initialement une réponse faussement positive ou négative mais dont la ligne de base se stabilisait en-deçà de

15 minutes à l'intérieur du critère de décision applicable au système de détection impliqué étaient signalés.

TABLEAU 1 : CARACTÉRISTIQUES DES DÉTECTEURS ÉTUDIÉS

Marque Modèle et numéro	**Plage de lecture (ppm)**	**Temps de réponse (secondes)**	**T° [a] d'utilisation (°C)**	**H_R [b] d'utilisation (%)**
Dræger CO/DATALOGGER 190	0 - 999	45	0 à 40	10 à 95
Biosytems Toxi Ultra CO / 54-07-01	0 - 999	25	- 20 à 50	15 à 90
Biosytems Toxi Ultra H_2S / 54-07-02	0 - 50	30	- 40 à 50	15 à 90
Biosytems Toxi Ultra NO / 54-07-06	0 - 100	20	- 20 à 50	15 à 90
Biosytems Toxi UltraNO_2 / 54-07-09	0 - 20	25	- 20 à 50	15 à 90
Biosytems Toxilog CO / 54-1800	0 - 999	35	- 5 à 40	15 à 90
Biosytems Toxilog H_2S / 54-1801	0 - 250	60	- 40 à 40	15 à 90
Biosytems Toxilog NO_2 / 54-1804	0 -20	30	-15 à 40	15 à 90
Biosytems Toxilog SO_2 / 54-1802	0 - 100	20	-15 à 40	15 à 90
BW - GasAlert CO / GA-M	0 - 999	30	- 20 à 50	5 à 95
BW – GasAlert NO_2 / GA-D	0 - 99,9	30	- 20 à 50	5 à 95
BW - GasAlert SO_2 / GA-S	0 -100	30	- 20 à 50	5 à 95
ISC CO / TX418	0 - 999	30	- 20 à 50	0 à 99
ISC H_2S / TX418	0 - 999	45	- 20 à 50	0 à 99
ISC SO_2 / TX418	0,2 - 99,9	30	- 20 à 50	0 à 99

a : T° d'utilisation : température du milieu, 10 à 40° C.
b : H_R d'utilisation : taux d'humidité relative sans condensation du milieu, 10 à 90 %.

FIGURE 1 : SCHÉMA DE LA CHAMBRE DE GÉNÉRATION

FIGURE 2 : SCHÉMA DU MONTAGE POUR LA GÉNÉRATION DE FORMALDÉHYDE

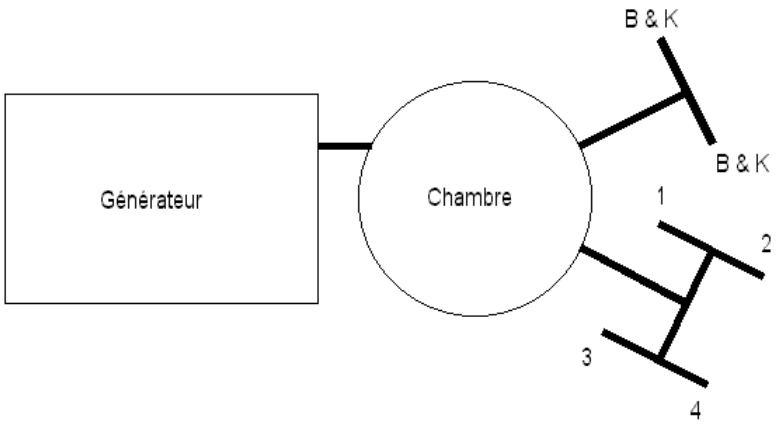


FIGURE 3 : SCHÉMA DU MONTAGE POUR L'EXPOSITION VIA LE SYSTÈME D'ÉTALONNAGE

3. RÉSULTATS

Des 342 combinaisons possibles d'épreuves pour les détecteurs[a], 73 (21%) n'ont pas été faits à cause de la non disponibilité du détecteur au moment des essais. Les 40 essais faits sur les détecteurs de marque *BW* et certains effectués sur les détecteurs de marque *Biosystems* ont été effectués en duplicata sur un seul prototype. Un total de 459 essais[b] a été accompli. Chacun de ces essais comprenait trois tests à des concentrations différentes des substances suspectées pouvant induire un faux signal, soit plus de 1350 tests individuels. Soixante-quinze pourcent (75 %) des essais étaient sur deux détecteurs distincts. Aucune divergence n'a été observée entre les résultats obtenus suite aux essais faits par deux analystes différents ayant répété une seconde fois 12 essais pour confirmation des résultats.

Le Tableau 2 résume qualitativement les résultats obtenus. Pour chaque détecteur, l'effet des substances évaluées est exprimé en fonction de l'effet induit sur le signal électrochimique du détecteur. Les détails quantitatifs sur les instruments où des effets faux positifs ou négatifs ont été observés sont présentés graphiquement en fonction du temps à l'annexe 2, pour permettre à l'utilisateur d'évaluer l'importance de l'effet comparativement à la VEMP.

Les résultats obtenus pour le formaldéhyde n'ont pas été retenus pour le présent rapport. Le nombre d'essais ne permet pas d'identifier clairement l'effet produit sur les systèmes de détection des détecteurs. Une confirmation ou infirmation est nécessaire puisque les résultats sont contradictoires aux allégations du principal fabricant des piles électrochimiques, *City Technology Inc*, qui affirme que le formaldéhyde peut avoir un influence.

Aucun effet sur le signal n'a été observé sur la majorité des détecteurs pour les substances suivantes : dioxyde de carbone, dioxyde de chlore, n-hexane, méthane, oxyde nitreux, propane, toluène, trichloréthylène et xylène.

Les systèmes de détection de cinq détecteurs de CO ont été sujets à des signaux faux positifs en présence d'éthanol et de méthanol. En général, le signal des détecteurs de CO de marque *Dræger* et de marque *Biosystems* modèle Toxiultra étaient sujets à des effets faux positifs en présence de cyclohexanone, d'isopropanol, de n-propanol, de styrène et de mélanges de composés soufrés. De plus, le signal des détecteurs de CO de marque *Dræger* a subi un effet positif à l'acétate d'isopropyle, l'acétone et le méthyle éthyle cétone.

Le signal des détecteurs de H_2S de marque *ISC* et *Biosystems* modèle Toxilog a fait l'objet d'un effet faux négatif en présence d'éthanol, d'isopropanol, de méthanol et de n-propanol. Celui du détecteur de H_2S de marque *ISC* subissait également un effet faux négatif en présence de cyclohexanone. De plus, le signal de détecteur de H_2S de marque *Biosystems* modèle Toxilog montrait un effet faux positif en présence de mélanges de composés soufrés. Les détecteurs de marques *ISC* et *Biosystems* modèle Toxiultra n'ont pas été évalués avec les composés soufrés suite à leur non disponibilité au moment des essais. Le détecteur de H_2S de marque *Biosystems*

[a] 23 substances évaluées pour 15 détecteurs de contaminants cibles différents = 345 combinaisons
345 combinaisons moins 3 essais de H_2S sur 3 détecteurs de H_2S = 342 combinaisons.

[b] 40 essais sur BW + 73 essais sur *Biosystems* + (173 essais incluant les 12 essais faits par 2 analystes x 2) = 459 essais.

modèle Toxilog répondait initialement au styrène, mais le signal revenait à une lecture de base, sous la limite de détection, après environ 15 minutes.

Le système de détection du détecteur de NO de marque *Biosystems* modèle Toxiultra a subi un effet faux positif en présence de mélange de composés soufrés et un effet faux négatif à l'éthanol. De plus, ce détecteur avait un signal négatif initialement lorsqu'il est exposé au n-propanol, mais la réponse revenait au niveau de base, sous la limite de détection, après environ 15 minutes.

Le signal des détecteurs de NO_2 de marque *Biosystems* modèles Toxilog et Toxiultra montrait un effet faux positif en présence de chlore et faux négatif en présence de sulfure d'hydrogène et de mélange de gaz soufrés. Aucun effet n'a été indiqué en présence unique de méthanol, toluène ou de xylène. De plus, le signal des détecteurs de NO_2 de marque *Biosystems* modèle Toxiultra montrait un effet faux négatif en présence d'ammoniac. Les deux détecteurs de NO_2 répondaient initialement aux essais avec du dioxyde de carbone, du méthane et de l'oxyde nitreux, mais le signal revenait au niveau de base, sous la limite de détection, après environ 15 minutes. Une période similaire d'instabilité dans le signal fut observée quand le détecteur de NO_2 de marque *Biosystems* modèle Toxiultra fut évalué avec le dioxyde de carbone et le n-hexane.

Le signal des détecteurs de SO_2 de marque *ISC* et *Biosystems* modèle Toxilog a été sujet à des effets faux positifs en présence de styrène. Il présentait un effet faux négatif en présence de mélange de composés soufrés. Le détecteur de SO_2 de marque *ISC* n'a pas été évalué avec le mélange de méthanol et d'hydrocarbures alors que le détecteur de marque *Biosystems* modèle Toxilog ne l'a pas été avec les composés soufrés à cause de leur non disponibilité respective.

Les lectures effectuées sur les détecteurs ont été relevées à différents temps d'exposition, les temps de montée étant souvent lents, allant de 15 à plus de 120 minutes. Le temps de montée correspond au temps où le signal du système de détection subit un effet à une substance de concentration connue. Les lectures varient en présence de la dite susbtance. L'observation de courbes linéaires suggère que le mouvement de l'air dans la chambre d'exposition était suffisant pour la diffusion de la substance au niveau du système de détection du détecteur. La lecture maximale relevée pour les substances causant un effet sur le système de détection, en l'absence de gaz cibles, allait de 10 à 500 % de la valeur limite de ceux-ci. Les temps de réaction allaient de 0,2 à 50 minutes, dépendamment du détecteur, de la substance et de sa concentration. Le temps de réaction correspond au temps nécessaire pour que le signal du système de détection subisse un effet significatif (± 2 fois la limite de détection) et que ce signal soit maintenu plus de 15 minutes. Des différences significatives dans la sensibilité aux substances faisant l'objet des essais furent trouvées parmi les différents modèles d'instruments ($p<0,05$).

TABLEAU 2 : DÉTECTEURS ÉLECTROCHIMIQUES – SOMMAIRE DES RÉSULTATS

Note : Ce tableau se réfère aux courbes de réponses qui sont regroupées à l'Annexe 2.

Interférents testés	Détecteur CO VEMP = 35 ppm Critère d'interférence ±2 ppm					Détecteur H_2S VEMP = 10 ppm Critère d'interférence ±2 ppm			Détecteur NO VEMP = 25 ppm Critère d'interférence ±2 ppm	Détecteur NO_2 VEMP = 3 ppm Critère d'interférence ±1 ppm			Détecteur SO_2 VEMP = 2 ppm Critère d'interférence ±1ppm		
	BW	Dræger	ISC	Toxilog	Toxiultra	ISC	Toxilog	Toxiultra	Toxiultra	BW	Toxilog	Toxiultra	BW	ISC	Toxilog
Acétate isopropylique	o	+	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	s/o
Acétone	o	+	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
Ammoniac	s/o	o	s/o	o	o	s/o	o	s/o	o	s/o	o	-	s/o	s/o	o
Dioxyde de carbone	s/o	o	s/o	o	o	s/o	o	s/o	o	s/o	*	*	s/o	s/o	o
Dioxyde de chlore	s/o	o	s/o	o	o	s/o	o	s/o	o	s/o	o	o	s/o	s/o	o
Chlore	s/o	o	s/o	o	o	s/o	o	s/o	o	s/o	+	+	s/o	s/o	o
Cyclohexanone	o	+	o	o	+	-	o	o	o	o	o	o	o	o	s/o
Éthanol	+	+	+	+	+	-	-	o	-	o	o	o	o	o	o
n-Hexane	s/o	o	s/o	o	o	s/o	s/o	s/o	s/o	s/o	o	*	s/o	s/o	o
Isopropanol	o	+	o	o	+	-	-	o	o	o	o	o	o	o	o
Méthane	s/o	o	s/o	o	o	s/o	o	s/o	o	s/o	*	*	s/o	s/o	s/o
Méthanol	+	+	+	+	+	-	-	o	o	o	o	o	o	o	o
Méthyléthylcétone (MEK)	o	+	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
Oxyde nitreux (N_2O)	s/o	o	s/o	o	o	s/o	o	s/o	o	s/o	*	*	s/o	s/o	s/o
Propane	s/o	o	s/o	o	o	s/o	o	o	o	s/o	o	o	s/o	s/o	o
n-Propanol	s/o	+	o	o	+	-	-	o	*	o	o	o	o	o	o
Styrène	o	+	o	o	+	o	*	o	o	o	o	o	o	+	+
Sulfure d'hydrogène	o	o	o	o	o	ne s'applique pas			o	o	-	-	o	o	o
Toluène	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
Trichloroéthylène	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	s/o
Xylène	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
Mélange (méthanol+toluène +xylène)	+	+	+	+	+	o	s/o	s/o	o	o	o	o	o	-	s/o
Mélange de soufrés	s/o	+	s/o	o	+	s/o	+	s/o	+	s/o	-	-	s/o	s/o	-

o Pas d'effet
+ Faux positif
- Faux négatif
* Stabilisation après 15 minutes
s/o Sans objet (pas d'instrument)
Déterminations en duplicata
Déterminations en quadruplicata par deux analystes

40	Essais sur 1 détecteur	(BW)
73	Essais sur 1 détecteur	(Toxilog, Toxiultra)
173	Essais en duplicata	(Dræger, ISC, BW, Toxilog, Toxiultra)
12	Essais par 2 analystes	(Dræger, Toxilog, Toxiultra)
459	essais	

4. DISCUSSION

Les résultats de l'étude démontrent la complexité de l'évaluation d'une exposition d'un travailleur en temps réel à l'aide d'un détecteur muni d'un système de détection par pile électrochimique. Dans un milieu de travail, une ou plusieurs autres substances peuvent être utilisées ou générées par le procédé industriel rendant l'analyse des lectures obtenues problématique voire impossible.

La présente étude a tenté de répertorier un certain nombre de substances pouvant affecter le signal de ce type de détecteur. Les substances identifiées en fonction de celles retrouvées dans des secteurs d'activité cible sont classifiées selon l'effet qu'elles ont sur le signal du système de détection. Après une comparaison avec les évaluations répertoriées dans la littérature traitant de ce sujet, l'analyse des résultats est présentée en fonction des secteurs d'activité cible suivi d'une comparaison des résultats entre les différents modèles de détecteurs évalués.

Une des limites de l'étude réside dans l'exposition des détecteurs aux substances interférentes seules, en absence du composé cible pour lequel l'instrument a été conçu. Des effets similaires en présence concomitante du composé cible auraient pu être observés, mais on ne peut pas l'affirmer sans répéter l'étude en présence du composé cible pour chacun des détecteurs.

4.1 Revue de la littérature

La littérature rapporte peu d'études traitant des interférences sur les détecteurs à pile électrochimique. Le détecteur de monoxyde de carbone de marque *Dræger* modèle Datalogger 190 avait été étudié par Lee et al. (1992)[12], par Smith et Shulman (1994)[13] et par Roberge et Goyer (1993)[14-15]. Parmi les substances chimiques évaluées sur ce détecteur dans la présente étude, des essais avec des mélanges d'ammoniac, de méthane et de propane avaient déjà été effectués précédemment. Lee et al. (1992) avaient rapporté une interférence due à l'ammoniac sans toutefois préciser la concentration de ce gaz. Smith et Shulman (1994) avaient trouvé que ce détecteur affichait une mesure de 40 ppm lorsqu'il était exposé pendant 1 minutes aux vapeurs d'ammoniac. Dans la présente étude, ce détecteur n'a montré aucun effet significatif pendant son exposition de 10 minutes via son système d'étalonnage et de 2 heures dans une chambre de génération à une concentration de 18,2 ppm d'ammoniac.

Roberge et Goyer (1993) avaient trouvé qu'une exposition de ce détecteur de monoxyde de carbone de marque *Dræger* à 2,5 % de méthane ou à 0,6 % de propane ne provoquait pas de signal sur le système de détection. Cette absence de signal a été confirmée dans la présente étude en exposant ce modèle de détecteur à 2,2 % de méthane ou à 1,2 % de propane. Roberge et Goyer (1993) avaient, de plus, exposé celui-ci à plusieurs gaz ou vapeurs qui n'ont pas été retenus dans le cadre de la présente étude. Ils avaient ainsi trouvé qu'une exposition du détecteur de monoxyde de carbone de marque *Dræger* à 18 ppm de dioxyde d'azote, à 9 ppm de sulfure d'hydrogène ou à 21 ppm de dioxyde de soufre ne causait aucune interférence, mais que ce détecteur affichait par contre des mesures de 77 ppm, de 33 ppm ou des mesures supérieures à 200 ppm, lorsqu'il avait été exposé respectivement à 40 ppm de monoxyde d'azote, à 500 ppm d'hydrogène ou à 1% d'éthylène.

Deux autres études avaient été réalisées sur des détecteurs à pile électrochimique pour le sulfure

d'hydrogène (Accorsi et Huré[16], 1989; Goyer, 1990[17]). Aucune de ces deux études n'a évalué les modèles de détecteurs de marque *Biosystems, BW* et *ISC* qui ont été utilisés dans la présente étude. En effet, certains modèles de détecteurs évalués dans le cadre de la présente étude ont été mis sur le marché ultérieurement aux études rapportées dans la littérature.

Les manuels d'utilisation des détecteurs de marque *Biosystems* modèles Toxiultra et Toxilog rapportent des tableaux indiquant les lectures effectuées lorsque les détecteurs sont exposés généralement à 100 ppm d'un autre gaz ou substance, dont 100 ppm de chlore et 100 ppm d'ammoniac. Dans la présente étude, ces détecteurs ont été exposés à des concentrations moindres que celles inscrites dans les manuels d'instruction. Ces concentrations étaient 1 et 4 ppm de chlore et 18,2 ppm d'ammoniac. Des effets sur le signal ont été observés sur les détecteurs de dioxyde d'azote pendant leur exposition au chlore. Or, le fabricant de ces détecteurs indique une telle interférence pour tous ses détecteurs, sauf pour ceux de monoxyde d'azote. Les résultats de cette étude ont aussi démontré un effet sur le système de détection du détecteur de dioxyde d'azote pour le modèle Toxiultra lors de leur exposition de 10 minutes à 18,2 ppm d'ammoniac via le système d'étalonnage, alors que le fabricant n'indique aucune interférence pour une concentration d'exposition beaucoup plus grande, 100 ppm. Dans ces manuels, aucune mention relative à la présence concomitante de la substance et du gaz cible pour le détecteur n'est faite.

4.2 Résultats par secteur d'activité

Dans le secteur de l'imprimerie où il y a utilisation, notamment, de mélanges de différents alcools et d'hydrocarbures, la mesure du CO par détecteur à pile électrochimique est problématique.

Dans la présente étude, en regard des substances potentiellement présentes dans ce type d'établissement, le détecteur de CO fabriqué par *Dræger* a subi des effets faux positifs dus au méthanol, à l'éthanol, au n-propanol, à l'isopropanol, à l'acétate isopropylique, à l'acétone, au méthyléthylcétone ou à la cyclohexanone. Celui de marque *Biosystems* modèle Toxiultra a démontré des effets faux positifs à ces mêmes substances, sauf pour l'acétone, l'acétate d'isopropylique et le méthyléthylcétone. Le détecteur de CO de marque *Biosystems* modèle Toxilog et ceux de marques *BW* et *ISC* montrent également un signal positif lorsqu'ils sont exposés au méthanol ou à l'éthanol. Fait à remarquer, le signal de tous les détecteurs de CO lorsque exposés à un mélange d'alcool (méthanol) et d'hydrocarbures (toluène et xylène), subit un effet faux positif bien que leurs expositions individuelles au toluène et au xylène concluent à une absence d'effet. L'effet faux positif dû à la présence d'alcool semble être amplifié en présence du mélange de cet alcool et des hydrocarbures.

Le signal observé sur les détecteurs SO_2 de marque *ISC* lors de l'exposition à ce mélange dénote un effet faux négatif alors que pour les essais effectués avec les substances prises individuellement, le signal n'a pas subi d'effet. Ce phénomène semble difficilement explicable.

Dans le secteur des papetières où différents produits soufrés sont présents, la lecture des détecteurs de H_2S lors de leur exposition au mélange des quatre principaux gaz (sulfure d'hydrogène, déméthylmercaptan, diméthylsulfide et diméthyldisulfide) peut être problématique. Il est donc nécessaire de bien documenter la présence de ces produits soufrés (autres que le H_2S)

dans l'environnement de travail avant de faire des mesures à l'aide de piles électrochimiques.

Le mélange de ces quatre gaz soufrés, a généré un signal sur plusieurs des types de détecteurs à pile électrochimique évalués. Toutefois, les concentrations des gaz utilisés dans les essais étaient supérieures aux valeurs limites d'exposition inscrites au *Règlement sur la santé et la sécurité du travail* (RSST) décret 885-2001 [8] en vigueur au Québec. Il est possible que le signal soit moindre voire inexistant à des concentrations moindres ou de l'ordre de la VEMP pour ces gaz que celles utilisées dans la présente étude. Il est difficile d'associer le signal observé à un des gaz spécifiquement puisque les détecteurs n'ont pas été exposés à chacun des gaz individuellement. Aucun signal n'a été observé pour plusieurs détecteurs lorsqu'ils ont été exposés au H_2S uniquement. Les détecteurs de NO_2 de marque *Biosytems* ont leur signal affecté par le H_2S. Par contre, plusieurs détecteurs n'ont pu être évalués suite à leur non disponibilité.

Dans ce même secteur, la présence de produits chlorés est possible. Les détecteurs de NO_2 de marque *Biosystems* modèles Toxiultra et Toxilog ont subi des effets faux positifs dus au chlore. Aucun signal des détecteurs évalués n'a été affecté par leur exposition au dioxyde de chlore.

Dans les secteurs du compostage, du traitement des déchets domestiques et des eaux usées ainsi que dans l'agriculture, plusieurs gaz y sont présents concomitamment, tels le CO, le H_2S, l'ammoniac, l'oxyde nitreux, le dioxyde d'azote et le dioxyde de carbone. La mesure du NO_2 à l'aide de détecteurs à pile électrochimique de marque *Biosystems* modèle Toxilog est affectée par la présence de H_2S dans le milieu. Les détecteurs de dioxyde d'azote modèle Toxiultra de marque *Biosystems* montrent un effet faux négatif lors de leur exposition à l'ammoniac. Pour le modèle Toxilog de la même marque, aucun effet n'a été observé lors de leur exposition à ces gaz. Selon les essais effectués sur les autres types de détecteurs disponibles, l'ammoniac n'a pas montré d'effet.

Dans le domaine de l'ensilage, les détecteurs de CO, H_2S, NO et SO_2 évalués ne seraient pas affectés par le dioxyde de carbone ou l'oxyde nitreux. Pour les détecteurs de NO_2, on note une instabilité au début des essais avec ces gaz.

Dans l'industrie du plastique, notamment dans la fabrication de fibres de verre, la présence de styrène ou d'acétone interfère sur la mesure du CO à l'aide de détecteurs de marque *Dræger* et *Biosystems* modèle Toxiultra. Le modèle Toxilog de marque *Biosystems* n'a pas montré d'effet lors de son exposition à ces substances.

Dans les boulangeries et dans les brasseries, tous les détecteurs de CO et NO ainsi que les détecteurs de H_2S de marque *ISC* et *Biosystems* modèle Toxilog montrent des effets dus à l'éthanol mais aucun effet lors leur exposition au dioxyde de carbone, présent en grande quantité dans le secteur des brasseries, entre autres.

Dans les espaces de travail où circulent des caristes de chariots élévateurs alimentés au propane, le signal des détecteurs de CO, H_2S, NO, NO_2 et SO_2 ne serait pas perturbé par la présence d'hydrocarbures, tels le propane, ni par celle de dioxyde de carbone émis dans les gaz de combustion des chariots. Mais les deux détecteurs de NO_2 de marque *Biosystems* nécessitent une période de stabilisation.

Il s'agit ici de quelques exemples qui illustrent la nécessité de connaître l'environnement de travail avant de procéder à des mesures à l'aide de détecteurs fonctionnant par piles électrochimiques.

Les tests effectués ont montré que les réponses sur les détecteurs à pile électrochimique dépendent à la fois des concentrations des substances auxquelles ils sont exposés et du temps d'exposition. Lorsqu'une substance chimique provoque un signal, le temps d'apparition de cet effet diminue avec l'augmentation de la concentration de la dite substance. Toutefois, bien que les systèmes de détection soient fabriqués par un petit nombre de fabricants, une différence dans l'amplitude du signal a été observée d'une marque à l'autre de détecteur. Ce phénomène peut s'expliquer, notamment, par le support électronique distinct à chacun des fabricants de détecteurs. De plus, pour des détecteurs de même marque et même modèle, l'amplitude a également varié en fonction de l'état de vieillissement des systèmes de détection, entre autres.

Un détecteur ne peut plus être utilisé après son exposition à une substance qui affecte son signal. Il faut s'assurer que l'effet soit éliminé. En effet, cet effet est fréquemment maintenu pendant plusieurs heures après l'exposition allant jusqu'à 24 heures. Pendant cette période, la détection pourrait ne pas être adéquate et quantitative pour le gaz cible. Ce phénomène n'a pas été évalué dans l'étude. Mais ce biais potentiel a été éliminé dans le protocole d'essai en allouant une période de récupération entre les essais.

Pour certains instruments, il est nécessaire d'attendre que le détecteur se stabilise puisqu'au départ, il donne une valeur négative. Cet effet a été observé pendant l'exposition du détecteur de NO de marque *Biosystems* modèle Toxiultra au n-popanol, du détecteur de NO_2 de marque *Biosystems* modèles Toxilog et Toxiultra à l'oxyde nitreux, au dioxyde de carbone ou au méthane.

4.3 Comparaison entre différents modèles de détecteurs

Les essais effectués dans la présente étude ont montré qu'il existe des différences importantes de comportement entre les détecteurs à pile électrochimique détectant un gaz, de marque et modèle différents, tel que mentionné précédemment. Ces différences s'expliquent, notamment, du fait que tous ces détecteurs n'utilisent pas la pile électrochimique d'un même fabricant, et surtout qu'ils n'ont pas le même support électronique.

Pour la détection du CO, les piles électrochimiques fabriquées par la compagnie *City Technology Inc.* subissent moins d'effets ou ces effets sont plus faibles que pour celles fabriquées pour les détecteurs de marque *Dræger*, entre autres.

Dans les usines de pâtes et papiers, le modèle Toxilog de marque *Biosystems* serait plus approprié pour une évaluation de CO. En effet, ce modèle n'a pas montré d'effet faux positif, tel que le modèle Toxiultra et le détecteur de marque *Dræger*. Les deux autres modèles de détecteur, *BW* et *ISC*, n'ont pas fait l'objet d'évaluation par suite de leur non disponibilité lors des essais en présence des gaz soufrés retrouvés dans ce milieu.

Dans le secteur de la fabrication de plastique renforcé, l'évaluation du CO serait problématique lorsqu'elle est effectuée avec des détecteurs de marque *Dræger* et ceux de modèle Toxiultra de

Biosystems. L'effet faux positif serait attribuable à la présence de styrène.

Tous les modèles de détecteurs ne subissent aucun effet suite à leur exposition au toluène, au trichloroéthylène et au xylène.

En plus des interférences potentielles, de fortes concentrations de vapeurs de solvants tels les alcools, les cétones, les pyridines, les amines et les solvants chlorés peuvent aussi attaquer le bâti en plastique, le filtre ou la membrane, réduisant ainsi la durée de vie du détecteur. Certaines de ces substances n'ont pas été évaluées en terme d'effet sur le signal du système de détection.

Les utilisateurs devraient aussi connaître les autres conditions, telles la température, l'humidité relative, la pression barométrique, les atmosphères poussiéreuses ou explosives ainsi que la sensibilité aux champs électromagnétiques et aux fréquences radio, pouvant affecter le signal des instruments. La température d'opération spécifiée par les fabricants va de 10 à 40° C. Malgré le fait que les instruments peuvent inclure un système électronique de compensation de la pression et de la température, il est préférable de les étalonner selon les conditions rencontrées durant l'usage. Si cela n'est pas possible, il faudrait laisser un temps suffisant aux instruments pour s'adapter aux conditions du nouveau milieu à évaluer. Lorsque l'humidité est très élevée, de la condensation peut se former sur les membranes, limitant ainsi le passage du composé cible. Les sous-estimations des niveaux d'expositions résultants peuvent être significatives, particulièrement pour les gaz tels le chlore et l'ammoniac pouvant se dissoudre dans de l'eau condensée et ainsi ne pas être quantifiés par la pile électrochimique. Une humidité extrême peut amener les piles électrochimiques qui utilisent des électrolytes d'acides inorganiques, tels l'acide sulfurique ou phosphorique, à perdre ou à gagner de l'eau. Ce phénomène conduit à une diminution ou une augmentation de la concentration d'acide. Tel est le cas pour les détecteurs de CO, H_2S, NO, NO_2 et SO_2. Dans ces situations, une combinaison de températures élevées et de basse humidité serait, en général, davantage dommageable. Il est préférable de garder les piles électrochimiques au réfrigérateur avant leur installation dans le détecteur plutôt que de les laisser à l'air ambiant.

Pour des milieux très empoussiérés, un filtre captant les poussières devrait être placé sur la membrane de diffusion et devrait être nettoyé ou remplacé régulièrement.

Même s'ils sont conservés avant leur installation avec un clip à court-circuit, les piles électrochimiques demeurent actives. La plupart des systèmes de détection ont une durée de vie ou d'efficacité variant d'un à cinq ans selon les conditions d'utilisation. Cette durée ne correspond pas à la période de la garantie offerte par le fabricant. Elle peut être réduite, notamment, à cause des conditions environnementales ou par des expositions continues à des composés cibles ou à des substances interférentes, qui détériorent la qualité de l'électrolyte. Les filtres parfois intégrés à la pile électrochimique ont également une durée de vie limitée qui est réduite par l'exposition aux gaz ou aux vapeurs avec lesquelles ils interagissent.

Une connaissance des substances pouvant interférer à des niveaux inférieurs à leur VEMP, incluant les substances non documentées par les fabricants, doit précéder les évaluations de l'exposition des travailleurs à l'aide de détecteurs à pile électrochimique. Ainsi, des biais potentiels peuvent être évités par une élaboration d'une stratégie adéquate au milieu à évaluer et une sélection judicieuse des modèles de détecteurs appropriés.

5. CONCLUSION

Les détecteurs à pile électrochimique sont très utiles pour documenter les expositions des travailleurs à certains gaz. Ils produisent une réponse linéaire dans une plage de lecture spécifique et, quand ils sont utilisés de manière appropriée, dans des conditions adéquates, ils offrent une bonne sensibilité, répétitivité et précision. Cependant, il existe certaines distinctions dans la performance entre les différents modèles de détecteurs de gaz, pour le même composé cible mesuré dans différentes conditions. Certaines de ces conditions affectant la performance sont documentées par le fabricant dans les manuels d'instruction. Les utilisateurs devraient examiner cette information attentivement en choisissant les instruments évaluant l'exposition, surtout en ce qui concerne l'environnement industriel réel où le détecteur sera utilisé ainsi que tout autre documentation complémentaire à cette information.

Il est aussi important d'interpréter les résultats des mesures des détecteurs à pile électrochimique en tenant compte de leurs performances décrites et des effets induits par la présence de certaines substances. Les usagers devraient savoir que tous ces effets ne sont pas nécessairement documentés par les fabricants. La présente étude démontre en effet que certains solvants dont les effets ne sont pas documentés, peuvent entraîner des surestimations de l'exposition des travailleurs au CO ainsi que des sur- ou sous-estimations d'exposition au H_2S, NO, NO_2 et SO_2. Ces erreurs d'estimation sont en lien avec les effets induits sur le signal électrochimique. Fréquemment, les différents modèles de détecteurs mesurant le même composé cible répondent différemment avec une amplitude du signal variable suite à leur exposition aux substances susceptibles d'induire un effet.

Les résultats de l'étude montrent que la mesure d'un contaminant gazeux à l'aide d'un détecteur à pile électrochimique peut être faussée suite à des effets faux positifs ou négatifs en présence de certaines substances dites interférentes. Une attention particulière doit donc être portée lors de l'utilisation de ces détecteurs en regard des substances potentiellement présentes dans les milieux de travail ou générées par le procédé.

Une des limites de l'étude réside dans l'exposition des détecteurs aux substances pouvant induire un faux effet sur le signal en l'absence du composé cible pour lequel l'instrument a été conçu.

6. RECOMMANDATION

Une connaissance sur les substances pouvant induire un effet sur le signal à des niveaux inférieurs à leur valeur limite incluant les substances non documentées par les fabricants, doit précéder les évaluations de l'exposition par détecteurs électrochimiques. Les biais potentiels peuvent être évités par une sélection attentive des modèles et types d'instruments.

7. RÉFÉRENCES

1. City Technology Limited, *Product Data Handbook Quality Gas Detection*, Document Reference PDH.pm4, Issue 1.7 1993.

2. City Technology Limited, *The 4-Series Miniature Sensors for Monitoring Toxic Gases at ppm, Level, Combustible Gases to the Lower Explisive Limit, and Oxygen Defience, and Oxygen Defiency and Enrichment*, Portable Safety Citicels®, Issue 2.3 1999.

3. Biosystems Inc. *Manuel de référence Toxi Ultra – Détecteur de gaz à capteur unique*. Biosystems Inc., Rockfall, CT, USA. 1996.

4. Biosystems Inc. *Operation manual Toxilog Personal Atmospheric Monitor*, Biosystems Inc., Rockfall, CT, USA.

5. ISC. *Gas Detecting and Monitoring Products*, Industrial Scientific Corporation. Oakdale, PA, USA. 1999.

6. B&W Technologies, *GasAlert Single Gas Detector User Manual*, Calgary 1999.

7. National Dræger Inc. *Dræger Model 190 Datalogger* CO, *Operating Manual. National Dræger Inc.*, Pittsburgh, PA, USA.

8. Goyer N. et Gravel R. *Évaluation de composés chlorés dans l'air de milieux de travail*, Rapport IRSST R-176. 1998.

9. Gouvernement du Québec. *Règlement sur la santé et la sécurité du travail*, Décret 885-2001. 2001.

10. Advanced Calibration Designs, Inc., *Instruction Manual Model 100 Gas Generator*, Arizona, 1993.

11. Advanced Calibration Designs, Inc., *Instruction Manual Model 150 Gas Generator*, Arizona, 1993.

12. Lee, Yanagisawa, Spengler, Billick, (1992). *Comparison of Carbon Monoxide. Measurement Methods,* For presentation at the 85th Annual Meeting & Exhibition Kansas City, Missouri, June 21-26.

13. Smith, Shulman, (1994). Evaluation of a personal data logging monitor for carbon monoxide, Applied occupational environmental hygiene, 9, 6, 418-427.

14. Roberge, Goyer, (1992). *Évaluation de la flexibilité et de la fiabilité de détecteurs personnels de monoxyde de carbone*, IRSST: Méthode de laboratoire Guide technique.

15. Roberge, B., Goyer, N., (1993). *Evaluation of Personnal Carbon Monoxide Monitors*, APPL. OCCUP. ENVIRON. HYG. 8(4)275-278.

16. Accorsi, Huré, (1989). *Détecteurs portatifs d'hydrogène sulfuré: huit appareils au banc d'essais*, Institut national de recherche et de sécurité (INRS).

17. Goyer, (1990). *Evaluation of Occupational Exposure to Sulfur Compounds in Paper Pulp Kraft Mills*, American Industrial Hygiene Association Journal, 51, 7, 390-394.

8. REMERCIEMENTS

Ce travail a été financé par l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST). Les auteurs remercient Seoung Kyoung Kim, étudiante à l'Université McGill pour son implication dans les essais.

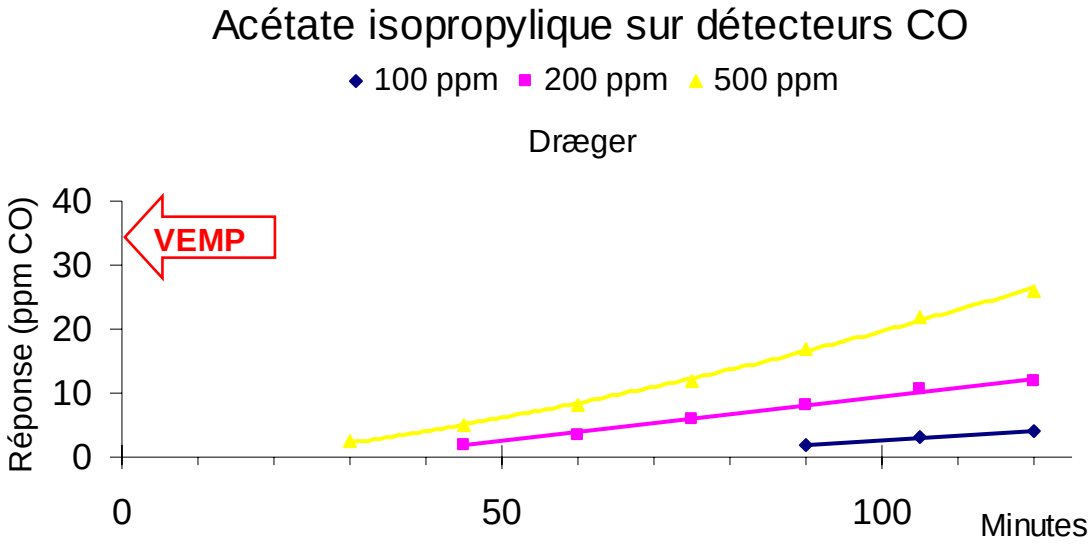
De plus, les auteurs remercient les représentants et distributeurs des détecteurs sans qui l'étude n'aurait pu couvrir un aussi grand échantillonnage. Il s'agit de Christian Rousseau de ISC, de Jennifer Tremblay de BW Technologies, de Normand Martel et Rena Kastekian de Levitt Instrument.

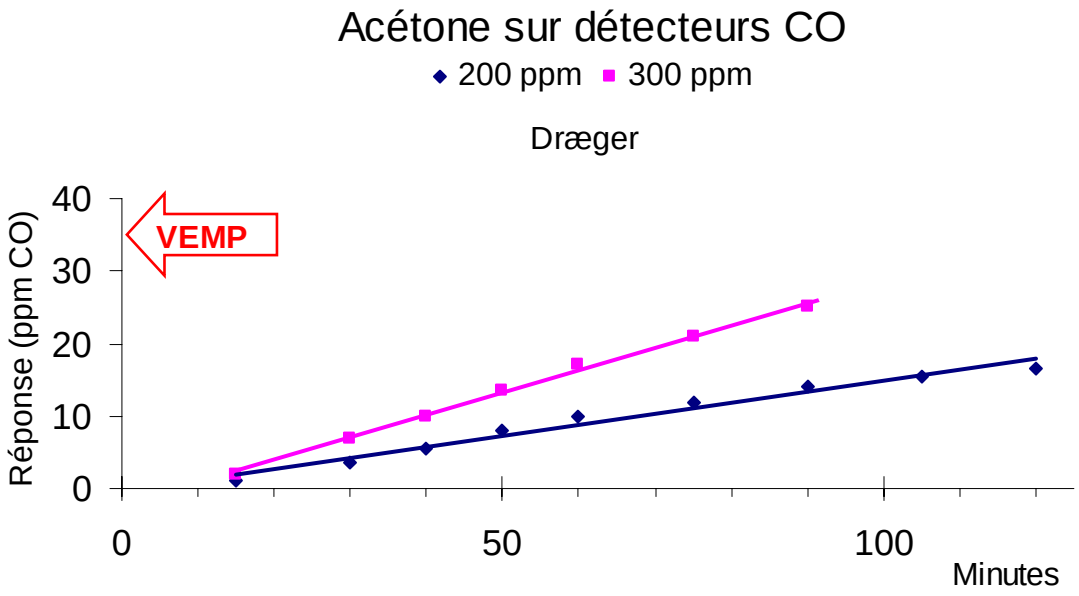
ANNEXE 1 : INTERFÉRENCES RAPPORTÉES PAR LES FABRICANTS

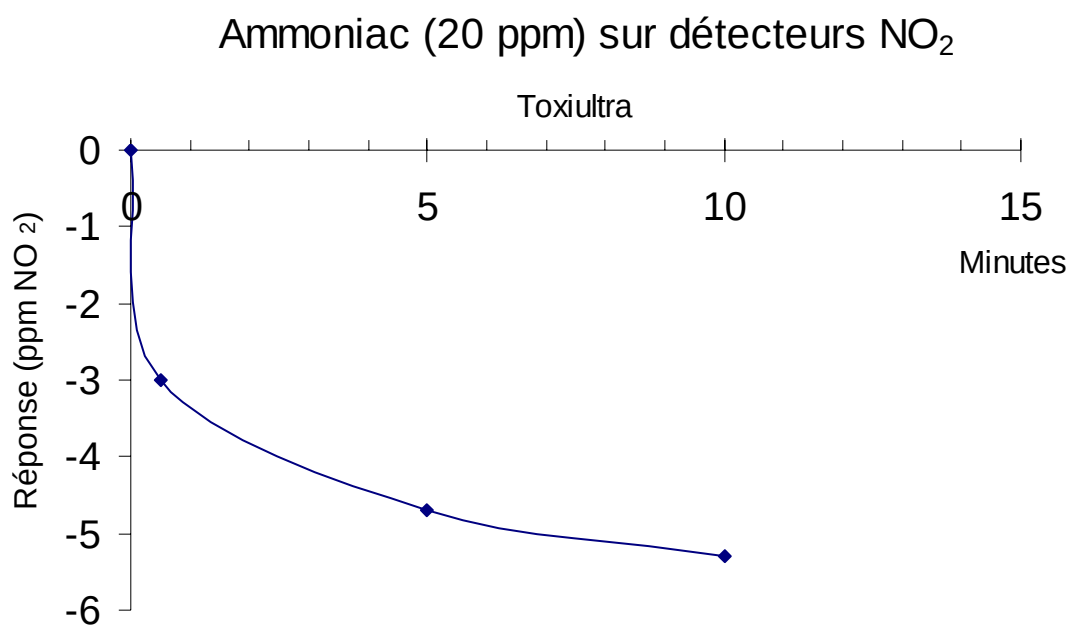
Substance	CO						H_2S			NO	NO_2		
	BW GasAlert	*Dræger* Datalogger		ISC	Biosystems		ISC	Biosystems		Biosystems	BW	Biosystems	Biosystems
				TX418	Toxilog	ToxiUltra	TX418	Toxilog	ToxiUltra	ToxiUltra	GasAlert	ToxiUltra	Toxilog
	%[1]	C[2]	ppm[3]	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Acétone (H_3CCOCH_3)		<20	<1										
Acétylène (C_2H_2)		<25	<1		~50			0					0
Ammoniac (NH_3)	0			0	0	0	0		0	0		0	
Chlore (Cl_2)	<10			<10	<10	<10	~-20	<-25	~-20	0	90	90	<5
Chlorure d'hydrogène (HCl)	<3	<6	<1	<3	<15	<3	0	0	0	<15	0	0	<50
Cyanure d'hydrogène (HCN)	<15	<5	<1	<15	<3	<15	0	0	0	0	<1	<1	0
Dichlorométhane (CH_2Cl_2)		<1	<1										
Dioxyde d'azote (NO_2)	<15	<1	<1		<15	<15		~-20	~-20	<40			~-120
Dioxyde de carbone (CO_2)		<1	<1	<15			~-20						
Dioxyde de soufre (SO_2)	<10			<10	<10	<10	<20	~15	<20	~5	<-0.5	<-0.5	
Éthane (C_2H_6)		<1	<1										
Éthanol (C_2H_5OH)		<2000	<1										
Éthylacétate ($CH_3COOC_2H_5$)		<150	<1										
Éthylène (C_2H_4)	~50	<25	<1	~50		~50	0		0	0	0	0	
Hydrogène (H_2)	<60	<90	<90	<60	<40	<60	<5	0	<5	0	0	0	0
Méthane (CH_4)		<1	<1										
Méthanol (CH_3OH)		<750	<1										
Monoxyde de carbone (CO)							<10	0	<10	0	0	0	0
Oxyde nitrique (NO)	<30	<50	<1	<30	<30	<30	0	<5	0		0	0	0
Phosgène ($COCl_2$)		<1	<1										
Propane (C_3H_8)		<1	<1										
Sulfure d'hydrogène (H_2S)	<10	<120	<1	<10	<10	<10				~35	~-20	~-20	0
Tétrachloroéthylène (CCl_2CCl_2)		<1	<1										
Toluène ($C_6H_5CH_3$)		<1	<1										
Trichloroéthylène ($CHClCCl_2$)		<1	<1										

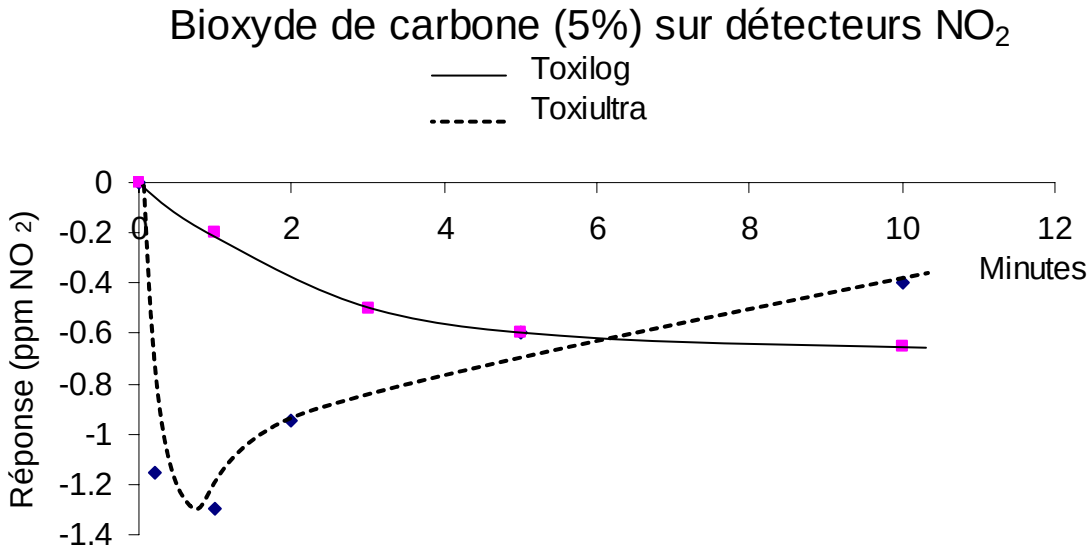
[1] Pourcentage de la réponse du système de détection à 100 ppm de gaz ou de la substance.
[2] Concentration du gaz ou substance exprimée en ppm.
[3] Réponse du système de détection exprimée en ppm lors de son exposition à une concentration connue de gaz ou de la substance.

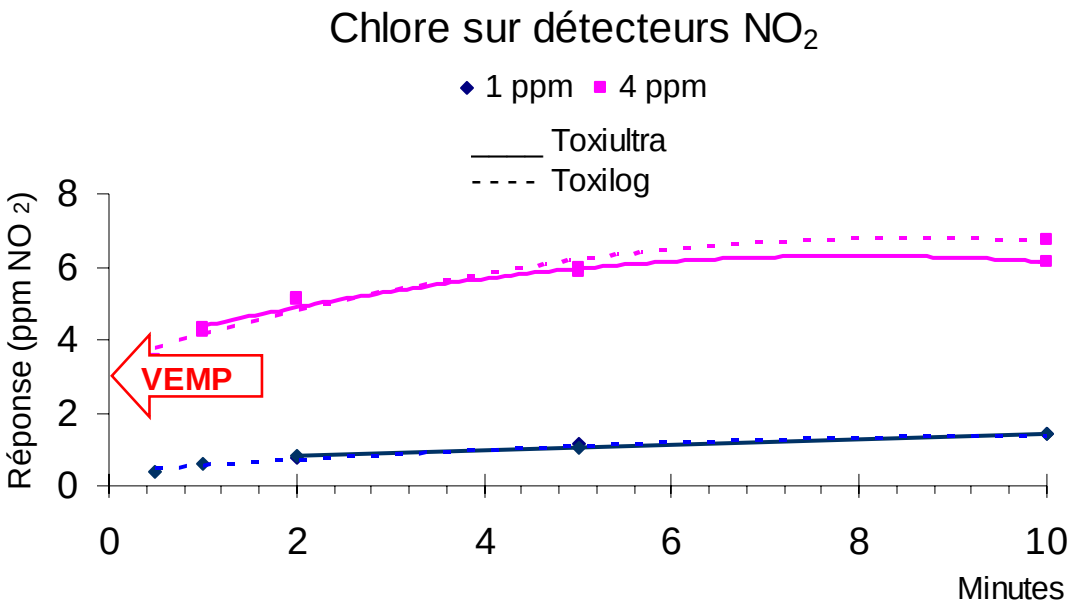
ANNEXE 2 : COURBES DES RÉPONSES DES DÉTECTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

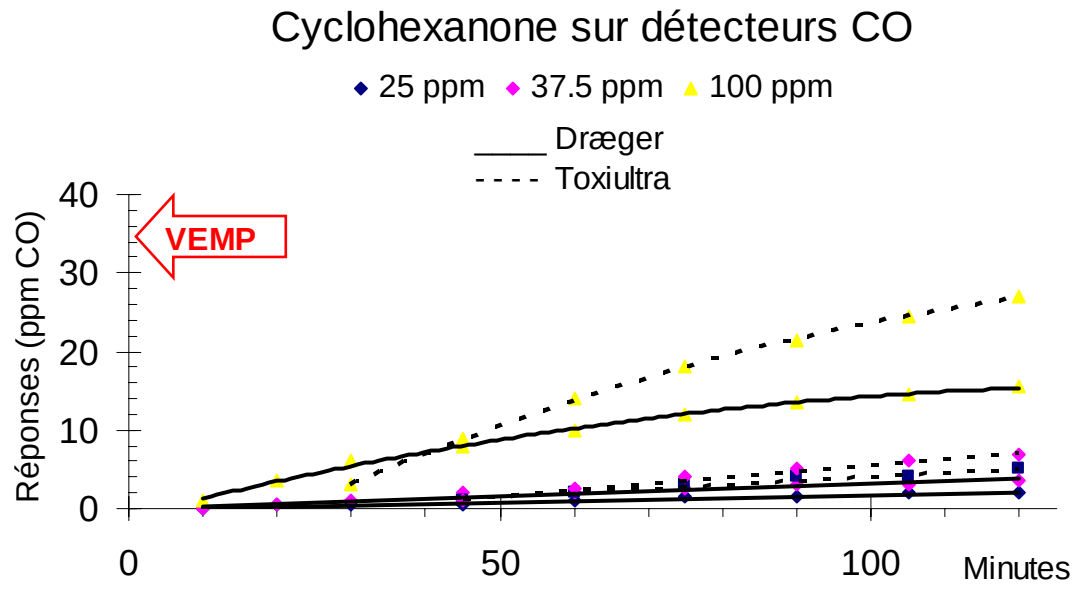


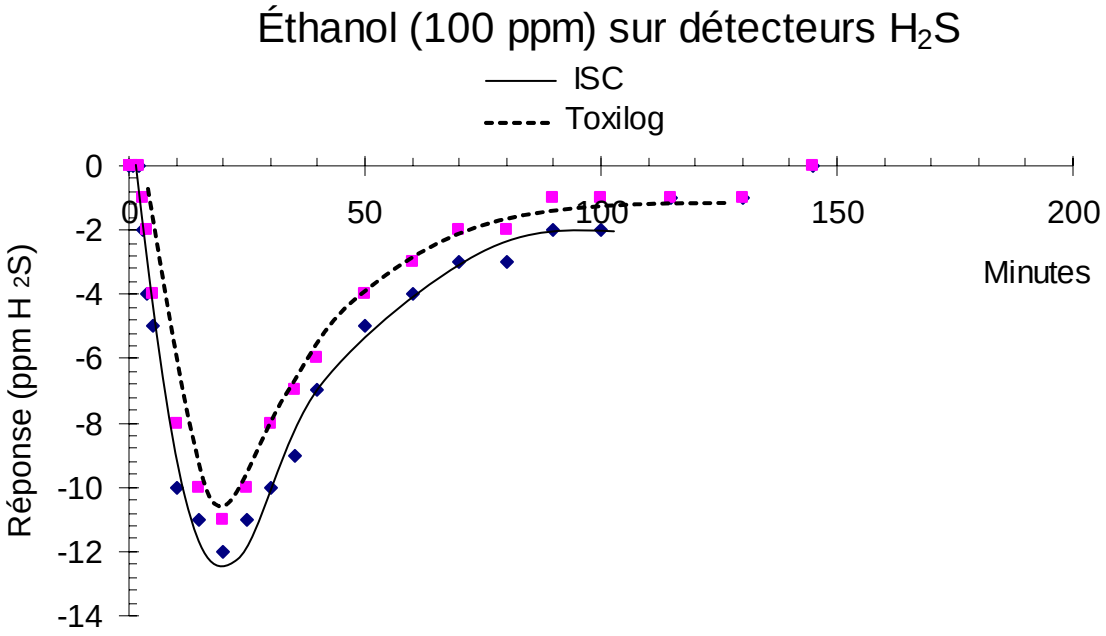


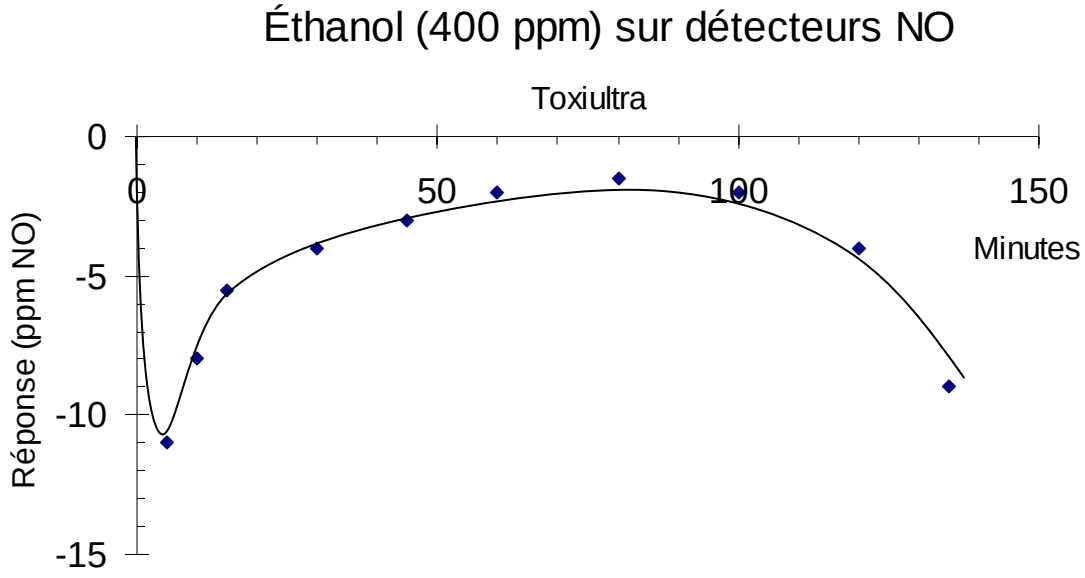

Ammoniac (20 ppm) sur détecteurs NO2
Toxiultra
Réponse (ppm NO 2)
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
0
5
10
15
Minutes

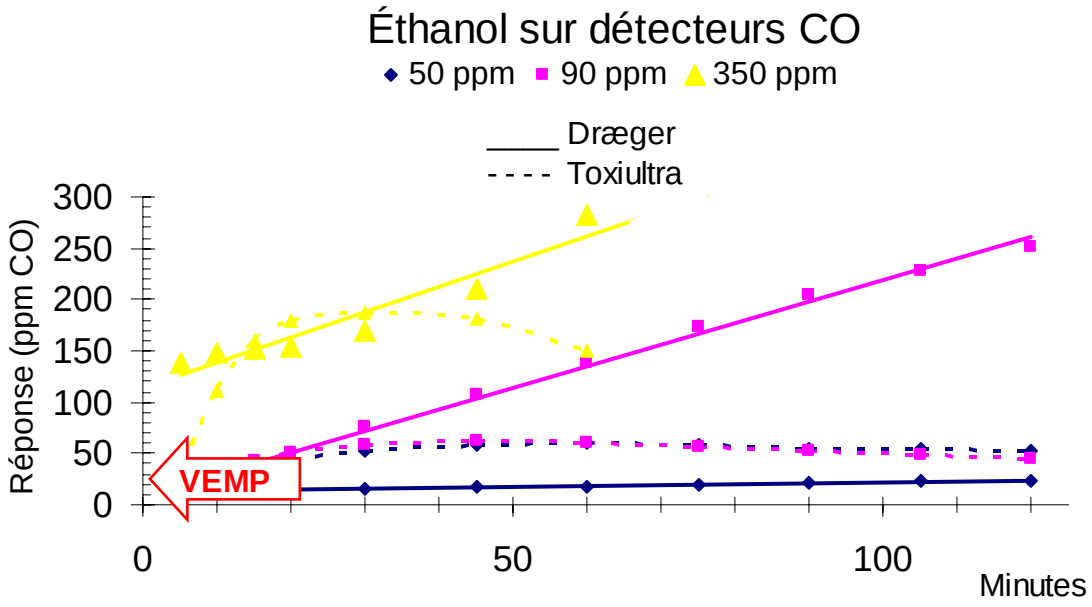

Bioxyde de carbone (5%) sur détecteurs NO2
Toxilog
Toxiultra
Réponse (ppm NO 2)
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1
-1.2
-1.4
0
2
4
6
8
10
12
Minutes

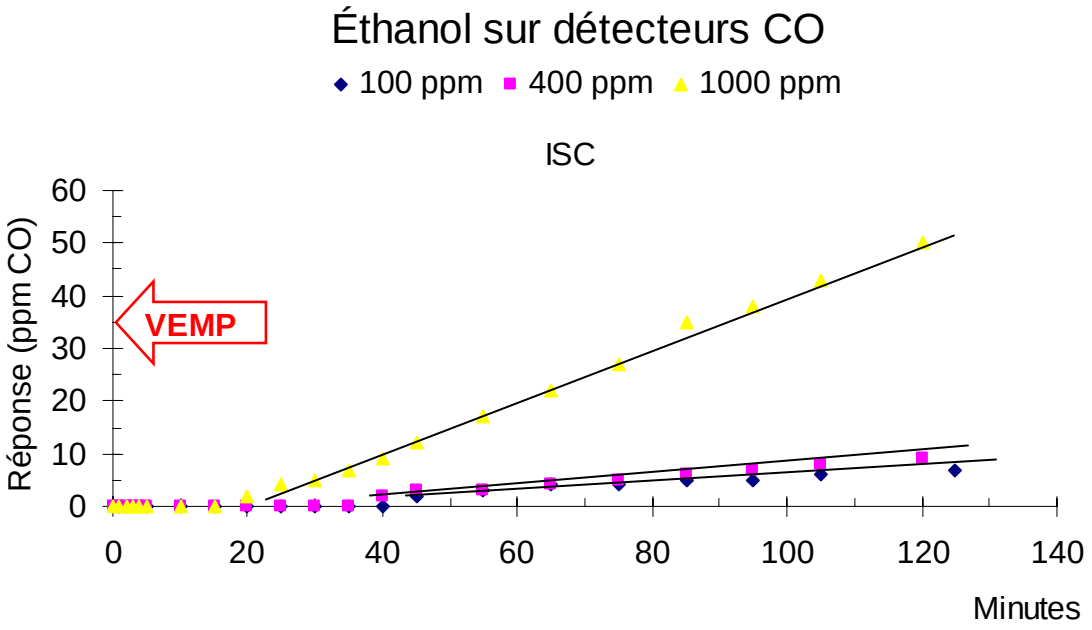

Chlore sur détecteurs NO_2
1 ppm
4 ppm
Toxiultra
Toxilog
VEMP
Réponse (ppm NO_2)
0
2
4
6
8
0
2
4
6
8
10
Minutes

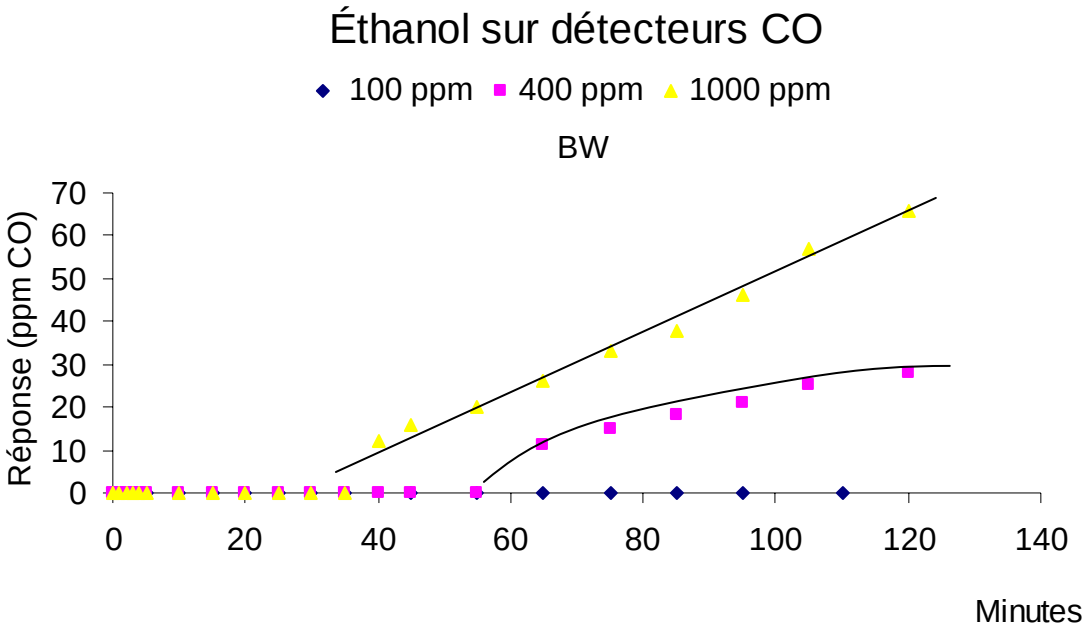

Cyclohexanone sur détecteurs CO
25 ppm
37.5 ppm
100 ppm
Dræger
Toxiultra
VEMP
Réponses (ppm CO)
0
10
20
30
40
0
50
100
Minutes

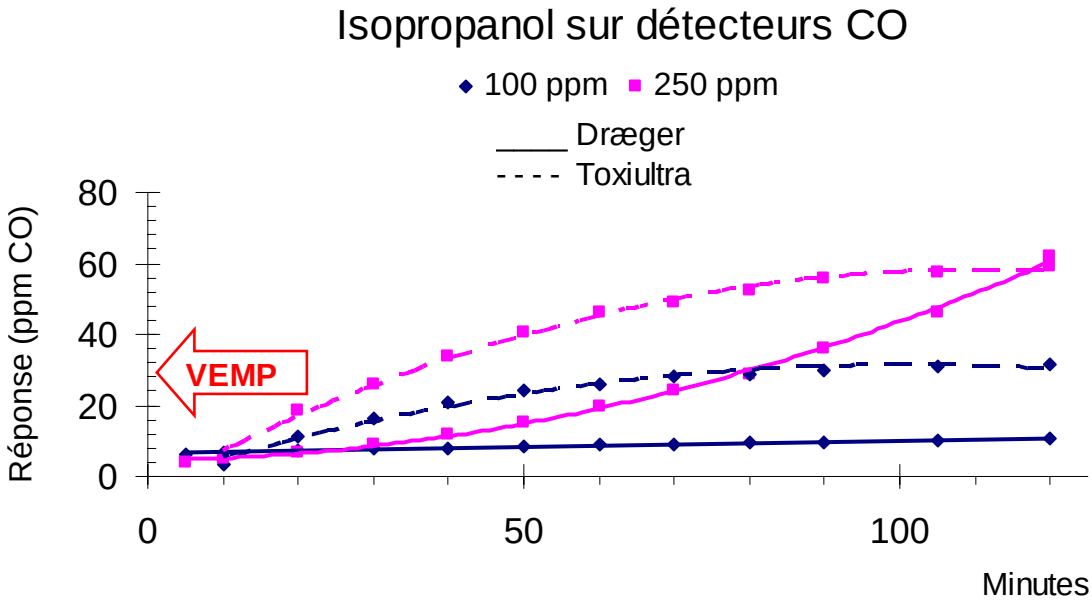

Éthanol (100 ppm) sur détecteurs H_2S
ISC
Toxilog
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
-14
0
50
100
150
200
Minutes
Réponse (ppm H 2S)

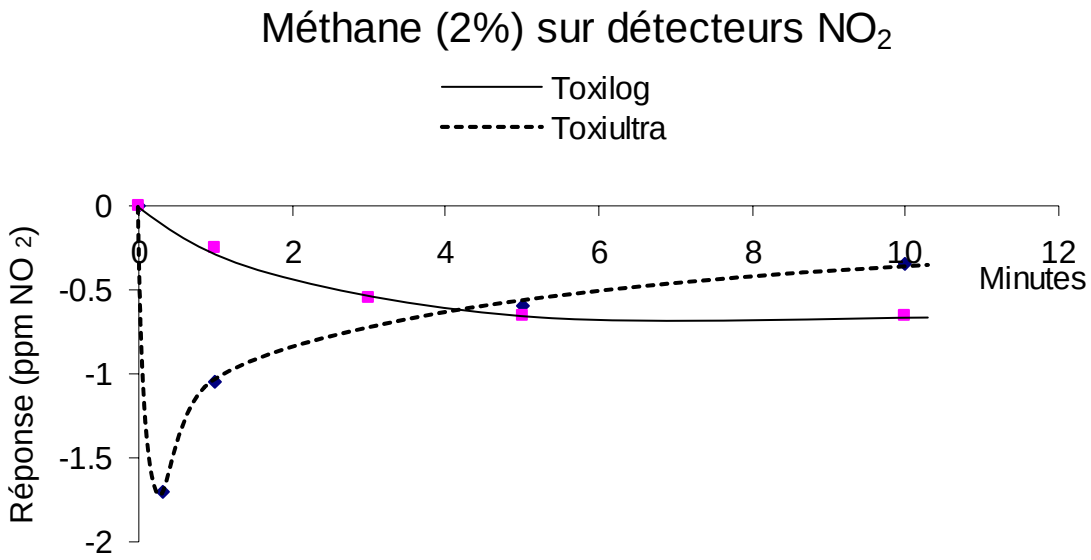

Éthanol (400 ppm) sur détecteurs NO
Toxiultra
0
-5
-10
-15
0
50
100
150
Minutes
Réponse (ppm NO)

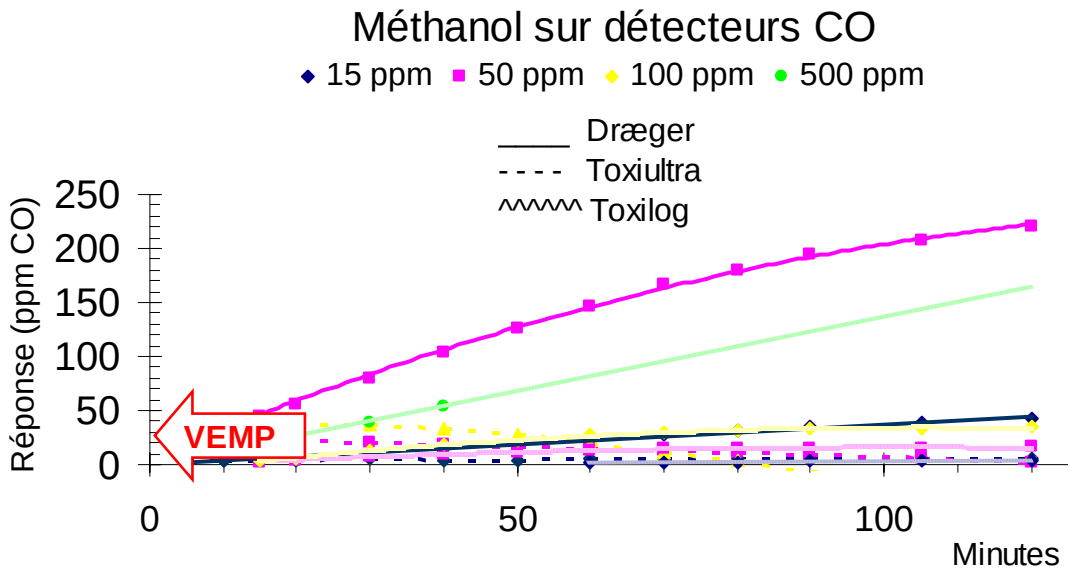

Éthanol sur détecteurs CO
50 ppm
90 ppm
350 ppm
Dræger
Toxiultra
Réponse (ppm CO)
300
250
200
150
100
50
0
VEMP
0
50
100
Minutes

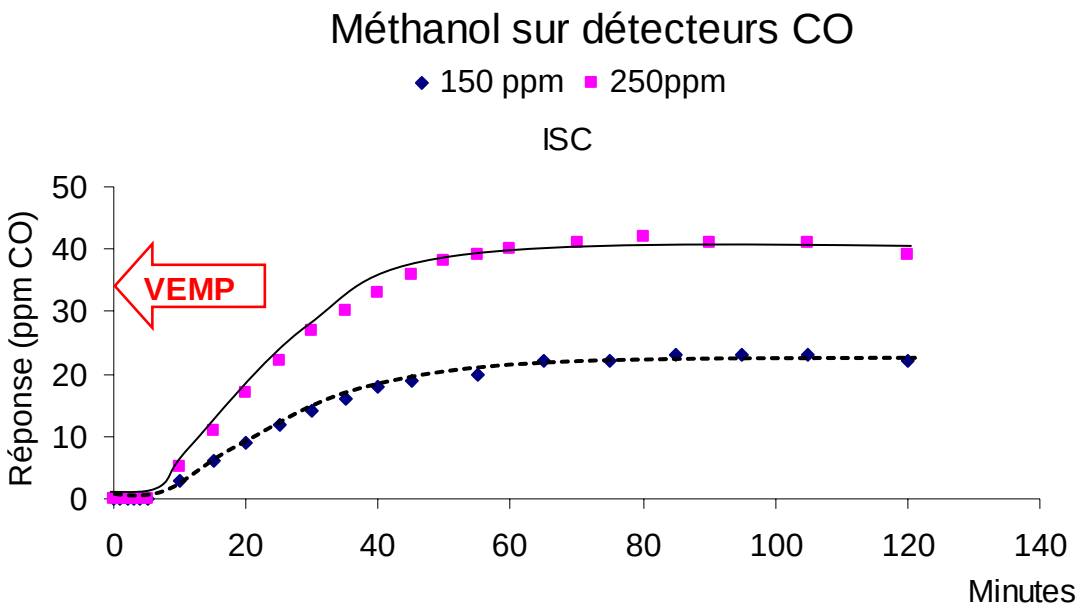

Éthanol sur détecteurs CO
100 ppm
400 ppm
1000 ppm
ISC
Réponse (ppm CO)
60
50
40
30
20
10
0
VEMP
0
20
40
60
80
100
120
140
Minutes

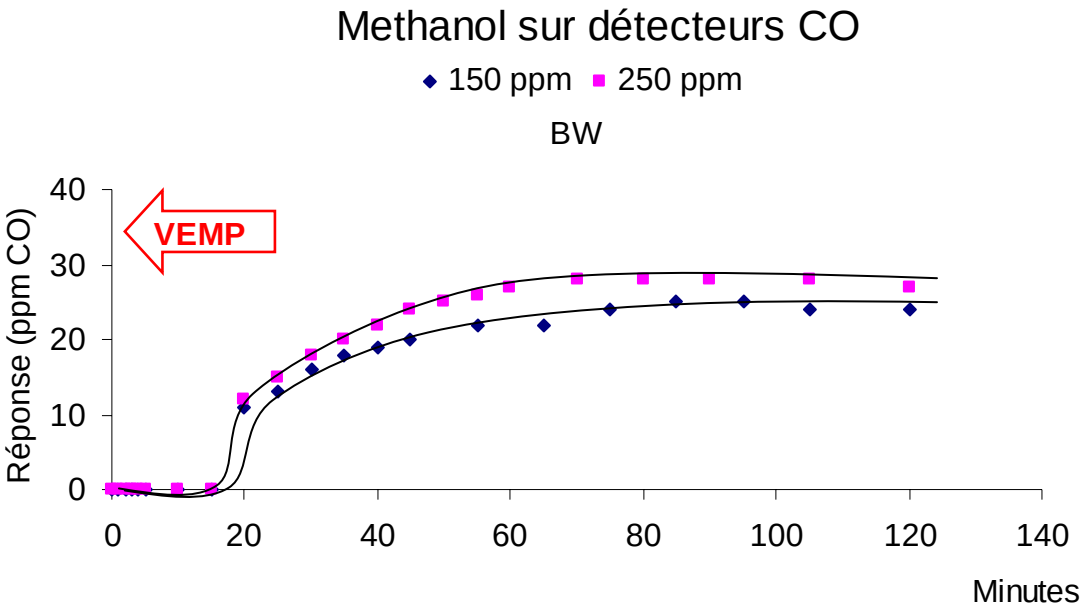

Éthanol sur détecteurs CO
100 ppm
400 ppm
1000 ppm
BW
Réponse (ppm CO)
70
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Minutes

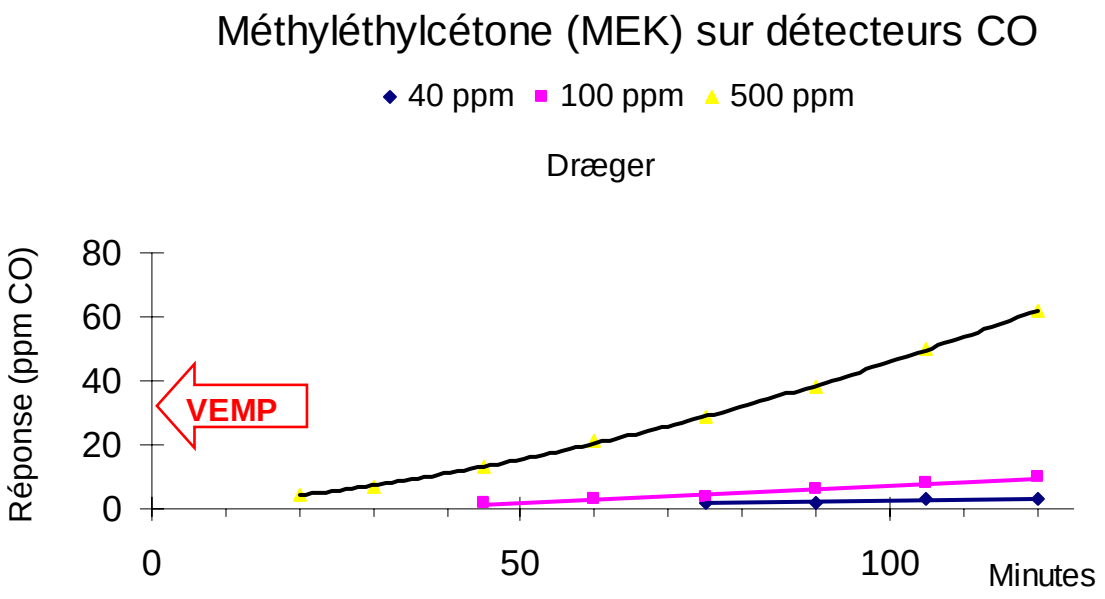

Isopropanol sur détecteurs CO
100 ppm
250 ppm
Dræger
Toxiultra
Réponse (ppm CO)
80
60
40
20
0
VEMP
0
50
100
Minutes

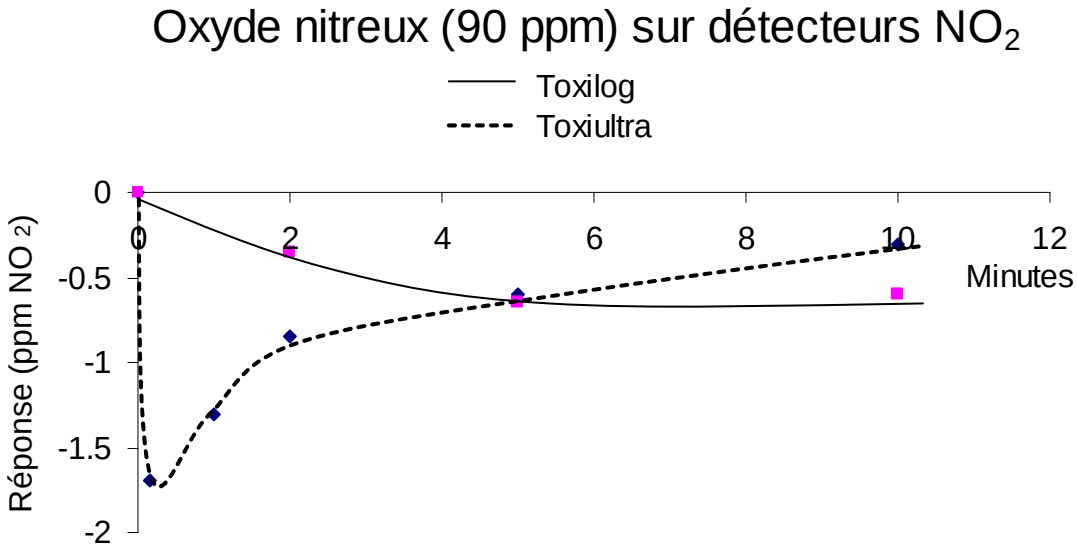

Méthane (2%) sur détecteurs NO2
Toxilog
Toxiultra
Réponse (ppm NO 2)
0
-0.5
-1
-1.5
-2
0
2
4
6
8
10
12
Minutes

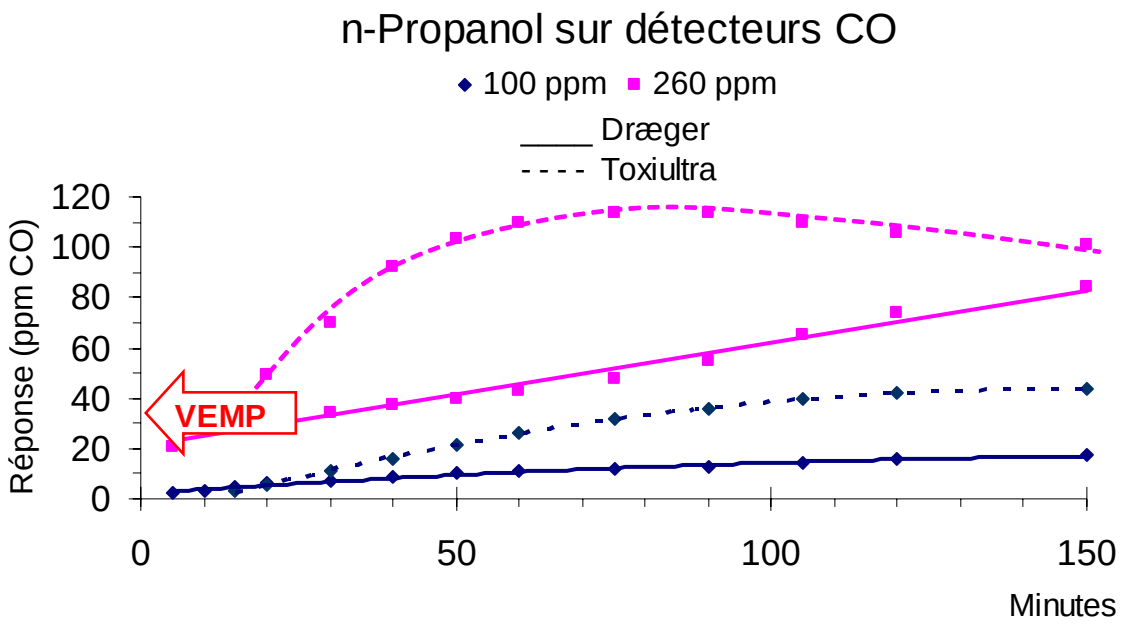

Méthanol sur détecteurs CO
15 ppm
50 ppm
100 ppm
500 ppm
Dræger
Toxiultra
Toxilog
Réponse (ppm CO)
250
200
150
100
50
0
VEMP
0
50
100
Minutes

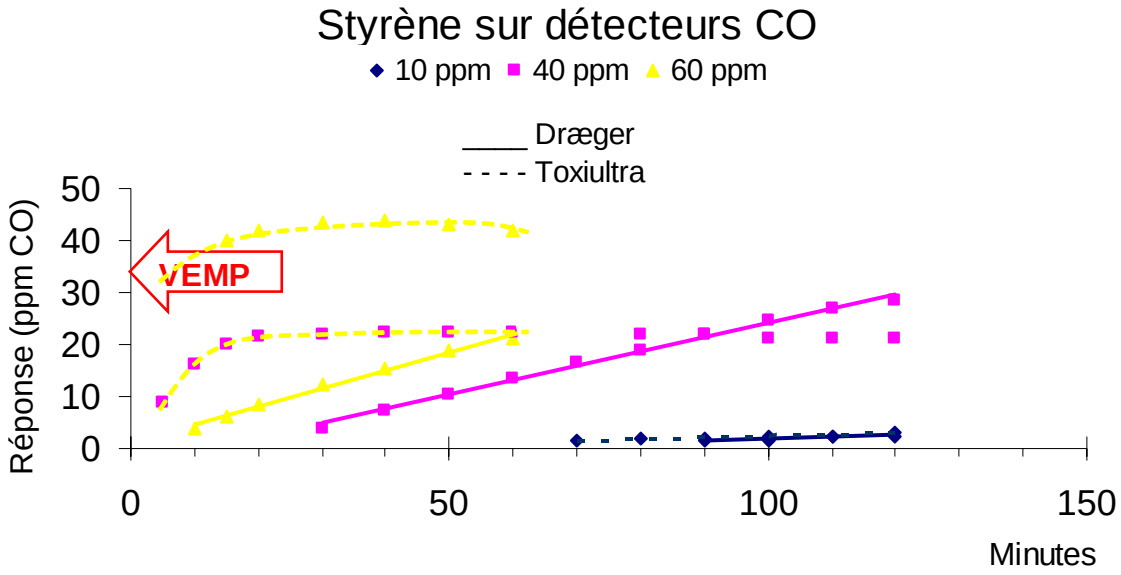

Méthanol sur détecteurs CO
150 ppm
250ppm
ISC
Réponse (ppm CO)
VEMP
0
10
20
30
40
50
0
20
40
60
80
100
120
140
Minutes

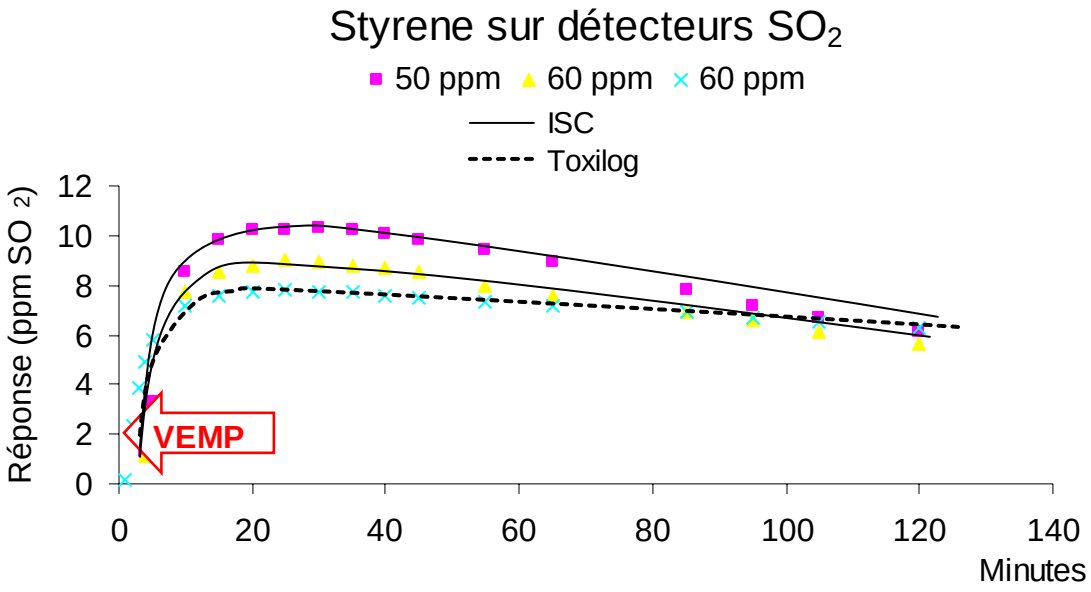

Methanol sur détecteurs CO
150 ppm
250 ppm
BW
Réponse (ppm CO)
VEMP
0
10
20
30
40
0
20
40
60
80
100
120
140
Minutes

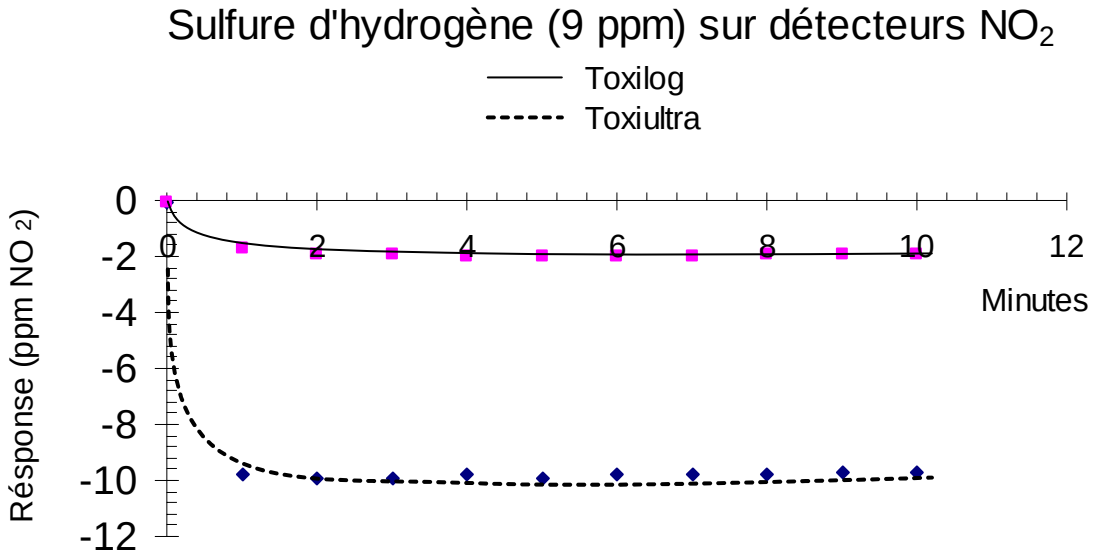

Méthyléthylcétone (MEK) sur détecteurs CO
40 ppm
100 ppm
500 ppm
Dræger
Réponse (ppm CO)
80
60
40
20
0
VEMP
0
50
100
Minutes

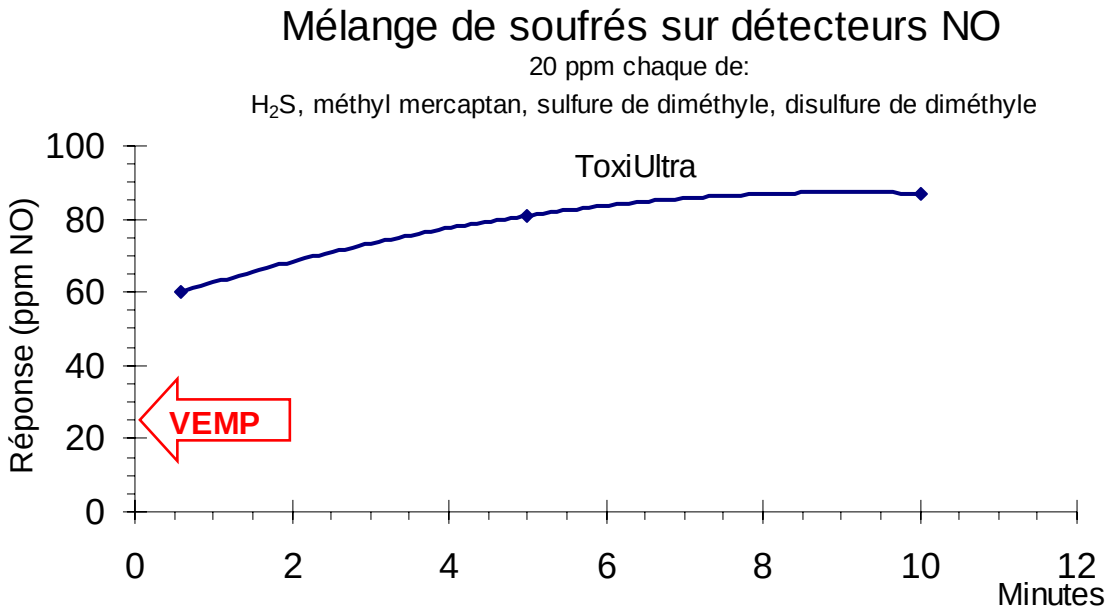

Oxyde nitreux (90 ppm) sur détecteurs NO2
Toxilog
Toxiultra
Réponse (ppm NO 2)
0
-0.5
-1
-1.5
-2
0
2
4
6
8
10
12
Minutes

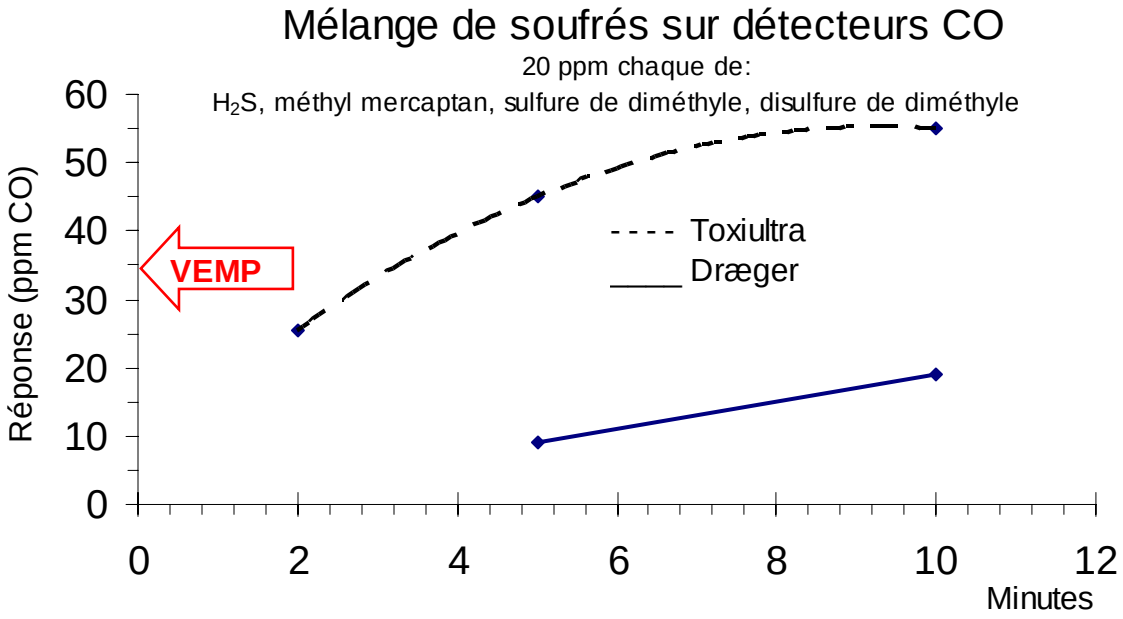

n-Propanol sur détecteurs CO
100 ppm
260 ppm
Dræger
Toxiultra
Réponse (ppm CO)
120
100
80
60
40
20
0
VEMP
0
50
100
150
Minutes


Styrène sur détecteurs CO
10 ppm
40 ppm
60 ppm
Dræger
Toxiultra
Réponse (ppm CO)
50
40
30
20
10
0
VEMP
0
50
100
150
Minutes


Styrene sur détecteurs SO2
50 ppm
60 ppm
60 ppm
ISC
Toxilog
Réponse (ppm SO 2)
12
10
8
6
4
2
0
VEMP
0
20
40
60
80
100
120
140
Minutes


Sulfure d'hydrogène (9 ppm) sur détecteurs NO2
Toxilog
Toxiultra
Résponse (ppm NO 2)
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
0
2
4
6
8
10
12
Minutes

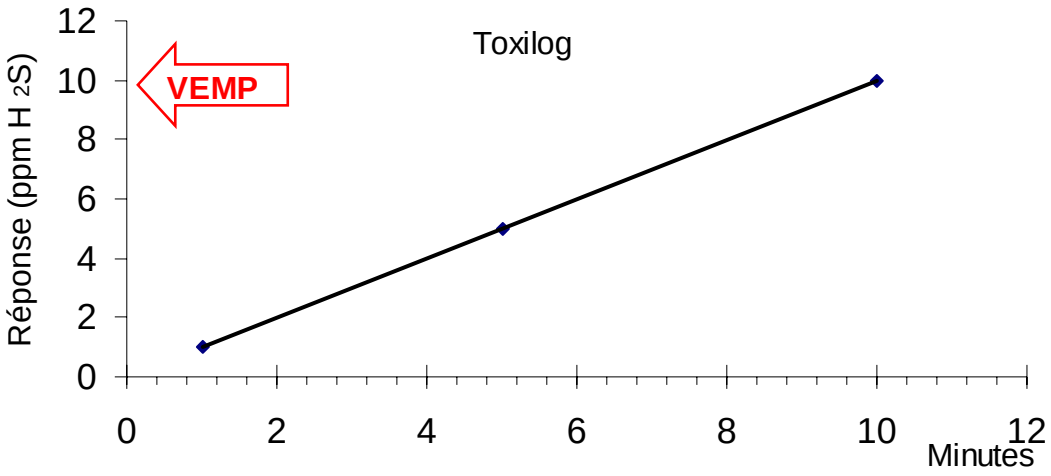

Mélange de soufrés sur détecteurs NO
20 ppm chaque de:
H2S, méthyl mercaptan, sulfure de diméthyle, disulfure de diméthyle
ToxiUltra
VEMP
Réponse (ppm NO)
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
8
10
12
Minutes


Mélange de soufrés sur détecteurs CO
20 ppm chaque de:
H2S, méthyl mercaptan, sulfure de diméthyle, disulfure de diméthyle
Toxiultra
Dræger
VEMP
Réponse (ppm CO)
60
50
40
30
20
10
0
0
2
4
6
8
10
12
Minutes

Mélange de soufrés sur détecteurs H_2S

20 ppm chaque de:

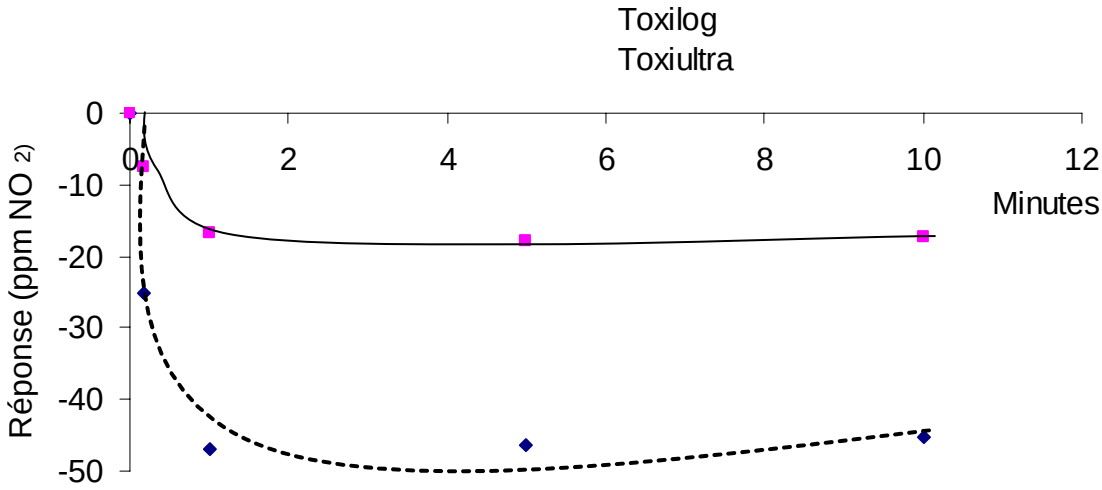
H_2S, méthyl mercaptan, sulfure de diméthyle, disulfure de diméthyle



Mélange de soufrés sur détecteurs NO_2

20 ppm chaque de:

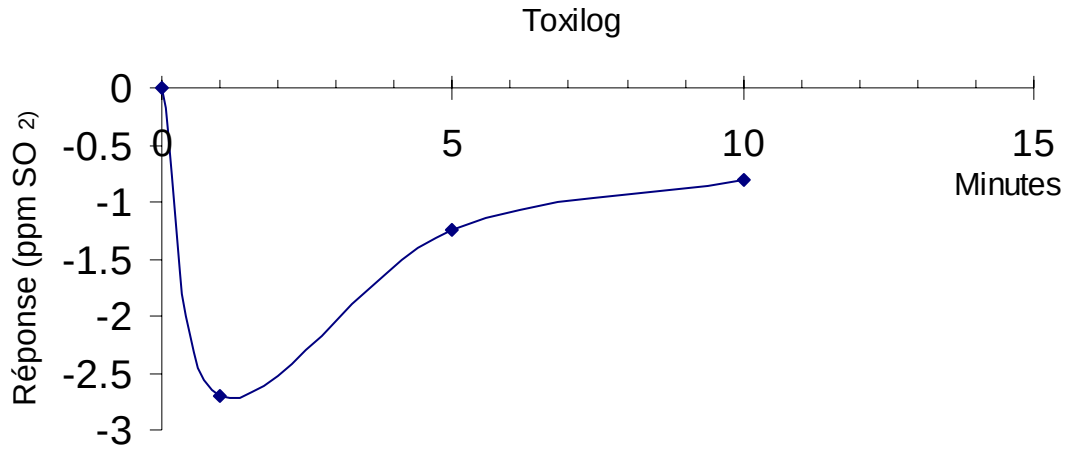
H_2S, méthyl mervaptan, sulfure de diméthyle, disulfure de diméthyle



Mélange de soufrés sur détecteurs SO_2

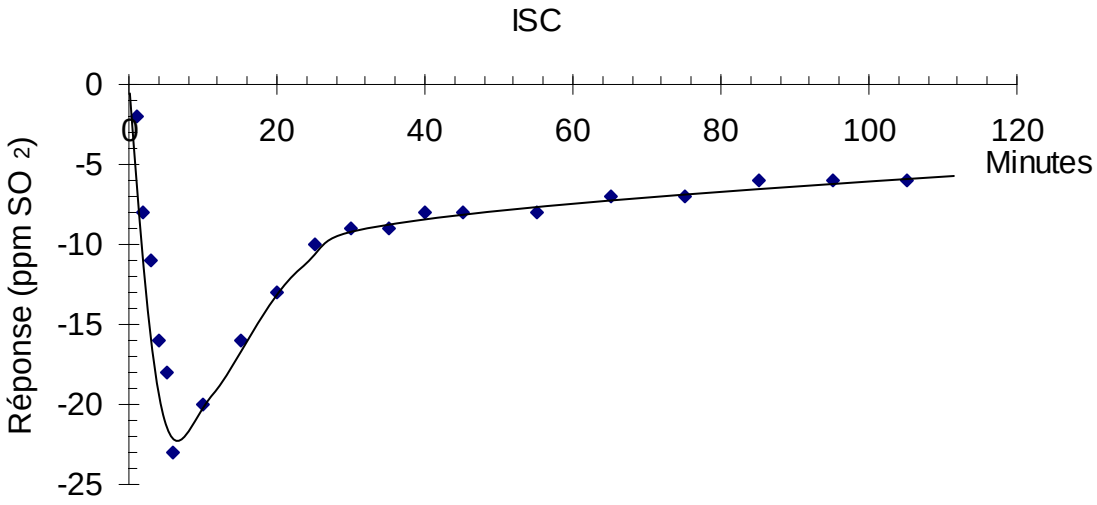
20 ppm chaque de:

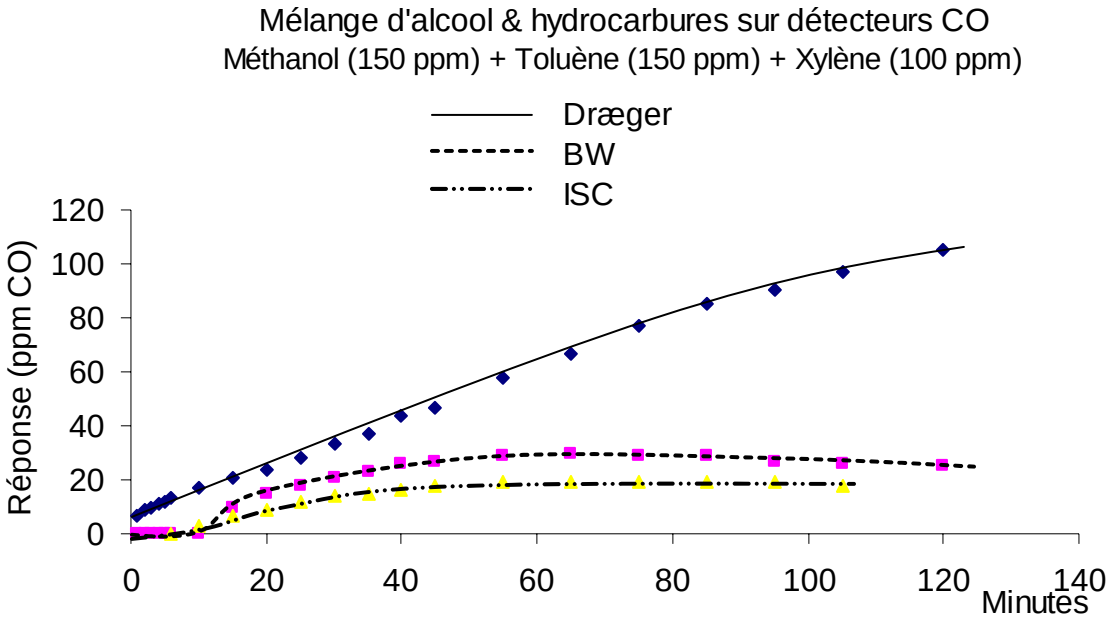
H_2S, méthyl mervaptan, sulfure de diméthyle, disulfure de diméthyle



Mélange d'alcool & hydrocarbures sur détecteurs SO_2

Méthanol (150 ppm) + Toluène (150 ppm) + Xylène (100 ppm)




Mélange d'alcool & hydrocarbures sur détecteurs CO
Méthanol (150 ppm) + Toluène (150 ppm) + Xylène (100 ppm)
Dræger
BW
ISC
Réponse (ppm CO)
120
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Minutes