

## Sommaire

- Edito *page 1*
- Le contexte réglementaire *page 2*
- Le PGS : structure - principe et retour d'expérience *page 4*
- Un guide pour la mesure des COV spécifiques *page 6*
- La détermination des COV non méthaniques : une spécificité française *page 8*
- La mesure des COV par méthodes automatiques *page 8*
- L'étalonnage COV spécifiques : un défi *page 12*
- La mesure des émissions diffuses des COV *page 15*
- En bref *page 18*

## Edito

Le Plan National Santé Environnement 2 a récemment réaffirmé l'importance de réduire les émissions de benzène et plus généralement des composés organiques volatils (COV).

Ces composés qui regroupent une multitude de substances pouvant être d'origine biogénique ou anthropogénique ont en effet un double impact sur la santé.

Certains ont un impact sanitaire direct tels que les composés à phrases de risque (mentions de danger) R40 (H351), R45 (H350), R46 (H340), R49 (H350I), R60 (H360F) et R61 (H360D). D'autres participent à des réactions photochimiques dans la basse atmosphère, causant l'augmentation de la concentration d'ozone dans la troposphère.

Si, sur le plan national, les émissions de COV, tous secteurs confondus (industrie, transport, agriculture...) et hors émissions biotiques, sont passées sous la barre des 900 kt en 2009 (source CITEPA), et sont conformes aux objectifs fixés par la directive NEC, il reste beaucoup de chemin à parcourir pour le secteur industriel qui est tenu, par la réglementation, de mettre en place un Schéma de Maîtrise des Emissions (SME) ou de respecter les valeurs limites d'émissions (diffuses et canalisées). Au-delà d'une tonne de solvants consommée annuellement, l'exploitant doit mettre en place un plan de gestion des solvants (PGS).

Ce premier bulletin aborde la thématique des mesures des COV et tout particulièrement des méthodes de quantification des COV spéci-

ifiques, comme exigé par l'Arrêté du 02 février 1998 modifié. Il veut fournir aux acteurs de la qualité de l'air, qu'ils soient industriels, inspecteurs des installations classées, organismes de contrôle ou fabricants d'analyseurs de gaz, les résultats d'études ou missions d'appui au Bureau de la Qualité de l'air du MEDDTL, menées par l'INERIS au cours de ces derniers mois. Chacun y trouvera, nous l'espérons, des informations utiles sur :

- les bonnes pratiques pour quantifier de façon représentative ses émissions,
- les moyens d'étalonnage des systèmes de mesure automatique,
- les techniques délicates de mesure des COV, par des méthodes manuelles ou automatiques,
- l'établissement des plans de gestion des solvants.

Chaque bulletin abordera, à un rythme semestriel, un thème spécifique, et assurera la dissémination d'informations précieuses sur :

- Les normes en bref,
- Les manifestations sur la qualité de l'air et les sources et émissions,
- La formation,
- La liste des organismes agréés,
- La liste des analyseurs certifiés.

**Jean Poulleau**  
Responsable de l'unité  
«Sources et Emissions»  
**INERIS**



Dans le domaine des COV, l'arrêté du 02 février 1998, relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation, fait référence. Il est mis à jour régulièrement pour prendre en compte les nouvelles exigences réglementaires françaises et européennes.

Les trois points clefs de l'arrêté du 02 février 1998 à retenir pour la caractérisation des COV :

**1.** Il fixe la définition des COV : est considéré «composé organique volatil» tout composé organique, à l'exclusion du méthane, ayant une pression de vapeur supérieure ou égale à 0,01 kPa à une température de 293,15 K (20°C) ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulières (pression et température).

**2.** Il prescrit des valeurs limites d'émission :

- pour les COV Totaux, à l'exclusion du méthane
- pour les COV spécifiques en fonction de leur dangerosité pour la santé humaine et l'environnement,
- pour les émissions canalisées et diffusées ou pour les émissions totales par secteurs d'activité.



### Commentaire de l'expert

L'arrêté préfectoral d'autorisation propre à chaque installation peut fixer, en tant que de besoin, des dispositions plus sévères que celles prescrites dans cet arrêté.

**3.** Il impose la réalisation d'un plan de gestion des solvants afin d'évaluer les émissions totales ou diffusées d'une installation et de les comparer aux valeurs limites de rejets correspondantes ou permet de vérifier si l'émission annuelle cible est respectée dans le cas où l'industriel a mis en place un schéma de maîtrise des émissions (SME).

Tableau 1 : récapitulatif des prescriptions réglementaires de l'arrêté du 02 février 1998 (Article 27) pour les VLE canalisées en fonction de la nature des COV présents dans les rejets (cas général)

Nature des COV présents	VLEc
Rejet total de COV à l'exclusion du méthane, lorsque le flux horaire est > 2 kg/h	110 mg C/m <sub>0</sub> <sup>3</sup>
	Si technique d'oxydation pour éliminer les COV : 20 mg C/m <sub>0</sub> <sup>3</sup> ou 50 mg C/m <sub>0</sub> <sup>3</sup> si rendement d'épuration > 98%
Rejet total de COV visés à l'annexe III de l'arrêté du 2 février 1998, lorsque le flux horaire est > 0,1 kg/h	20 mg COV/m <sub>0</sub> <sup>3</sup>
	En cas de mélange : - 20 mg COV/m <sub>0</sub> <sup>3</sup> pour les COV visés à l'annexe III (se rapporte à la somme massique des différents composés) - 110 mg C/m <sub>0</sub> <sup>3</sup> pour l'ensemble des composés
Substances à phrases de risque R45, R46, R49, R60 et R61, lorsque le flux horaire est ≥ 0,01 kg/h	2 mg COV/m <sub>0</sub> <sup>3</sup> (se rapporte à la somme massique des différents composés)
COV halogénés étiquetés R40 ou R68, lorsque le flux horaire est ≥ 0,1 kg/h	20 mg COV/m <sub>0</sub> <sup>3</sup> (se rapporte à la somme massique des différents composés)
Lorsque le flux horaire de l'une des substances visées à l'annexe IV.a est > 0,5 g/h, à l'annexe IV.b est > 2 g/h, à l'annexe IV.c est > 5 g/h, et à l'annexe IV.d est > 25 g/h.	Valeurs limites des émissions fixées par arrêté préfectoral d'autorisation

VLEc : Valeur limite des émissions en concentration dans les effluents canalisés, exprimée en mg de carbone total ou de composé organique spécifique par mètre cube d'air sec rejeté rapporté aux conditions normales de température et de pression. En ce qui concerne les émissions diffusées, les VLE sont fixées par arrêté préfectoral.

m<sub>0</sub><sup>3</sup> : normaux mètres cube (273 K; 101,3 kPa)



### Commentaire de l'expert

Afin de vérifier l'appartenance d'une molécule à la famille des COV, il est donc important de connaître la pression et la température maximum de mise en œuvre de cette molécule dans le procédé ou l'installation étudié de façon à déterminer sa pression de vapeur dans ces conditions.

## Vérification du respect des valeurs limites réglementaires

La valeur limite de  $110 \text{ mg/m}^3$  est exprimée en équivalent carbone dans les conditions normales de pression et de température. Cette VLE s'applique à l'ensemble des émissions canalisées de l'installation (à chaque cheminée).

Pour les mesures de COV, l'analyseur équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) est calibré avec du propane pour la voie COVT et du méthane pour la voie  $\text{CH}_4$ . Mais les résultats doivent être exprimés en équivalent C (carbone) car en effet le détecteur comptabilise tous les atomes de carbone présents dans les molécules présentes avec un facteur de réponse dépendant du type de fonction dans laquelle l'atome de carbone est impliqué. On admet conventionnellement les équivalences suivantes :

1 ppm équivalent  $\text{C}_3\text{H}_8 = 3 \text{ ppm}$  équivalent  $\text{CH}_4 = 3 \text{ ppm}$  équivalent C

Par ailleurs, on considère que chaque composé organique se comporte comme un gaz parfait, c'est-à-dire qu'à l'état de vapeur, une mole occupe dans des conditions normales de température et de pression (273 K et 1 013 hPa), un volume de 22,4 l ; la partie par million correspond à un  $\text{cm}^3$  par  $\text{m}^3$  de gaz.

Le seuil de flux horaire total de COV émis sous formes canalisée et diffuse de 2 kg/h est quant à lui exprimé en kg de COV réel (et non en équivalent C), et il correspond à la somme des émissions canalisées et diffuses de l'installation. Si les émissions canalisées peuvent être suivies en continu, ce n'est pas le cas des émissions diffuses qui résultent du plan de gestion de solvants, réalisé sur une base annuelle. Ainsi le flux total, obtenu en divisant les émissions totales par le nombre annuel d'heures de fonctionnement de l'installation, ne peut être lui-même déterminé qu'annuellement.

Il convient également de rappeler que les résultats obtenus lors d'une campagne de mesures des rejets gazeux canalisés ne peuvent permettre d'estimer correctement ce flux car ils ne prennent pas en compte les émissions diffuses et sont de plus exprimés en équivalent C, ce qui conduit à sous estimer parfois de façon importante les émissions exprimées en COV réel.



## Commentaire de l'expert

En théorie, une distinction doit être faite entre le méthane et les autres COV. En pratique, le méthane étant absent de tous les procédés utilisant des solvants hors procédés mettant en œuvre une combustion ou de hautes températures (craquage par exemple), une mesure des COVT (COV totaux) sera suffisante. Elle présente les avantages d'être simple à effectuer et de fournir un résultat en continu ce qui n'est pas toujours le cas de la mesure des COVNM (COV non méthanique), la plupart des analyseurs proposant une mesure séquentielle.

Serge COLLET



## Le PGS : qu'est cet outil ?

Le plan de gestion des solvants est un bilan matière entrée / sortie des solvants sur une installation.



### Commentaire de l'expert

Rappelons que les COV, tels que les réactifs, les carburants, etc. qui sont transformés dans le procédé mis en œuvre, ne sont pas à prendre en compte dans le plan de gestion des solvants. Ils n'entrent pas dans la définition des solvants.

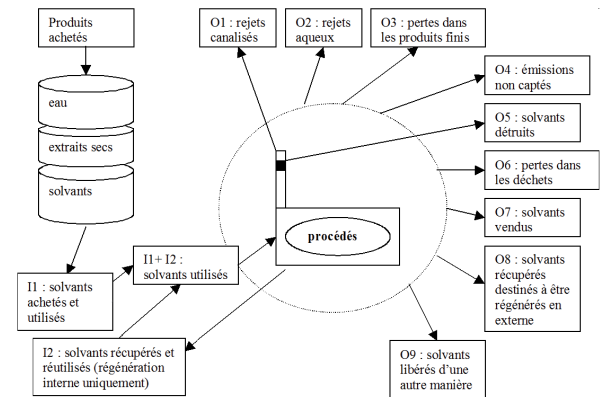


Schéma d'une installation

Le PGS constitue l'un des principaux éléments d'une politique de maîtrise et de réduction de la consommation et des émissions de solvants. D'un point de vue réglementaire, il a pour objectif d'évaluer les émissions totales (canalisées et diffuses) ou diffuses de composés organiques volatils (COV) de façon à vérifier le respect des valeurs limites d'émission.



### Commentaire de l'expert

Il s'agit bien ici d'une évaluation, ces flux ne faisant pas l'objet d'une mesure directe.

Par la connaissance des flux à l'intérieur de son site, l'exploitant est en mesure d'orienter, de vérifier l'efficacité des actions à mener afin de réduire la consommation et les émissions de solvants tout en minimisant les transferts de pollution d'un milieu à un autre (air, eau, déchets).



### Commentaire de l'expert

Rappelons que le PGS ne se substitue pas à la surveillance des rejets canalisés des composés les plus nocifs (substances à phrase de risques R45, R46, R49, R60, R61 et halogénées étiquetées R40 ou figurant en annexes III et IV de l'arrêté du 02 février 1998) qui doivent être identifiées et quantifiées individuellement.

## L'équation du bilan matière du plan de gestion de solvants

Elle est la suivante :

$$I1 = O1 + O2 + O3 + O4 + O5 + O6 + O7 + O8 + O9 \quad (1)$$

*N.B. : les solvants récupérés et réutilisés (I2) sur l'installation n'entrent ni ne sortent de l'installation. I2 n'intervient donc pas dans cette équation.*

Par convention, la consommation de solvants (C), la quantité de solvants utilisée (I), les émissions totales et diffuses de l'installation sont déterminées à l'aide des équations suivantes :

$$C = I1 - O8 \quad (2)$$

$$I = I1 + I2 \quad (3)$$

Emissions totales

$$= I1 - O5 - O6 - O7 - O8 \quad (4)$$

$$= O1 + O2 + O3 + O4 + O9 \quad (5)$$

Emissions diffuses

$$= I1 - O1 - O5 - O6 - O7 - O8 \quad (6)$$

$$= O2 + O3 + O4 + O9 \quad (7)$$

Les valeurs limites sur les émissions diffuses sont exprimées en pourcentage de la quantité de solvants utilisée sur l'installation (I).

Les émissions totales dans l'environnement ( $O1 + O2 + O3 + O4 + O9$ ) et les émissions diffuses dans l'environnement ( $O2 + O3 + O4 + O9$ ) sont comparées aux valeurs limites d'émissions correspondantes.



## Commentaire de l'expert

Les émissions totales dans l'air ( $O1 + O4$ ) et les émissions dans l'air non captées ( $O4$ ) ne sont donc pas strictement comparables aux flux correspondants aux VLE sauf si les pertes dans les eaux ( $O2$ ), les émissions retardées ( $O3$ ) et les pertes dans les sols ( $O9$ ) sont nulles.

### Quel type de plan de gestion mettre en œuvre ?

En fonction des valeurs limites fixées dans son arrêté préfectoral, l'exploitant mettra en œuvre soit un plan de gestion des solvants simplifié, soit un plan de gestion des solvants complet.

Le plan de gestion des solvants simplifié est un bilan matière entrée / sortie des solvants de l'installation sans mesure des rejets gazeux à l'atmosphère, donc sans distinction entre les rejets gazeux canalisés et les rejets diffus. Il permet donc de déterminer les émissions totales selon l'équation 4.

Le plan de gestion des solvants complet nécessite de réaliser des mesures des rejets gazeux canalisés à l'atmosphère afin de déterminer la part des émissions diffuses au moyen de l'équation 6.

### L'arrêté du 02 février 1998 fixe, suivant les secteurs industriels :

- soit des valeurs limites d'émission totale comprenant les rejets canalisés et diffus, exprimées en termes de facteurs d'émission (par exemple dans le secteur de la fabrication de bois et de plastiques stratifiés, le total des émissions de COV est inférieur ou égal à  $30 \text{ g/m}^2$ ). Dans ce cas, l'exploitant est tenu de mettre en œuvre un PGS simplifié,
- soit des valeurs limites d'émission sur les rejets canalisés et sur les rejets diffus, cette dernière valeur étant exprimée en pourcentage de la quantité de solvants utilisée annuellement (par exemple dans le secteur de l'application de revêtement adhésif sur support quelconque, le flux annuel des émissions diffuses ne doit pas dépasser 25 % de

la quantité de solvants utilisée). Dans ce cas, l'exploitant est tenu de mettre en œuvre un PGS complet.

### Comment exprimer les résultats de mon PGS ?

Le plan de gestion des solvants est un bilan matière établi sur une période de 12 mois consécutifs en kilogramme(s) ou en tonne(s) de solvant.

Toutes les données exprimées dans une autre unité nécessitent d'être converties avant d'être injectées dans les calculs.

Parmi ces données, citons, dans le cas de la réalisation d'un plan de gestion complet, les résultats des mesures des rejets canalisés à l'atmosphère (flux  $O1$ ) obtenus au moyen de la méthode normalisée XP X 43-554 et exprimés en équivalent carbone. Afin d'exprimer ces résultats en masse de solvant, il est nécessaire de disposer :

- des facteurs de réponse des solvants sur l'analyseur employé pour mesurer la concentration en COV,
- et de la composition en solvants des effluents rejetés à l'atmosphère ; cette dernière étant obtenue à partir de la composition des différents flux entrants et sortants de l'installation.

La réalisation de mesure des rejets gazeux canalisés impose donc de collecter l'ensemble des données par solvant, en distinguant la nature des solvants employés. Pour cette raison, le plan de gestion des solvants complet consiste en une compilation de bilans massiques établis solvant par solvant, donc exprimé en « solvant individuel ».

### Quelles incertitudes sur les émissions totales et diffuses ?

L'incertitude sur les émissions totales ou diffuses évaluées au moyen du plan de gestion des solvants simplifié ou complet est obtenue en appliquant la loi de propagation des incertitudes.

La plupart des flux de solvants étant connus avec une incertitude relativement faible, l'incertitude sur les émissions totales d'une installation sera généralement faible.

L'incertitude associée aux émissions canalisées étant élevée, l'estimation des émissions diffuses obtenue par différence entre les flux de solvants entrants et sortants de l'installation et les émissions canalisées, sera assortie d'une incertitude importante. Celle-ci sera

d'autant plus forte que la part des émissions diffuses dans les émissions totales sera faible. De faibles émissions diffuses s'avèreront donc difficilement quantifiables au moyen d'un PGS. Dans ce cas, d'autres méthodes d'évaluation telles que la modélisation ou la mesure directe, seront plus adaptées. Par exemple :

- dans le domaine de la fabrication de peintures, des méthodes d'estimation des émissions par calcul sont employées. Ces modèles, s'ils sont validés conduisent à des données nettement plus fiables que celles obtenues au moyen du plan de gestion des solvants,
- dans d'autres procédés de l'industrie chimique ou pharmaceutique fonctionnant en batch, la connaissance des tensions de vapeur des composés et des températures atteintes sur les procédés

utilisés peut permettre de déterminer les émissions avec une bonne précision,

- enfin et en dernier recours, une mesure directe des émissions diffuses pourra être effectuée. Là encore, en fonction des caractéristiques de la source (dimension, position, etc.), diverses méthodes sont utilisables. Elles consistent par exemple : à canaliser la source durant la période de mesure, à associer une mesure du taux de renouvellement d'air d'un local à une mesure de la concentration en COV de ce local, à effectuer des mesures de vitesses d'extraction d'air et de polluants aux ouvertures d'un bâtiment, etc.

Serge COLLET



## FD X43-319 : UN GUIDE POUR LA MESURE DES COV SPECIFIQUES A L'EMISSION

**" Plus complet qu'un simple recueil de modes opératoires, son contenu dépasse les simples besoins des laboratoires de contrôle "**

L'AFNOR a publié en novembre 2010 un guide portant sur la mise en œuvre de méthodes manuelles pour la mesure de COV spécifiques à l'émission d'installations industrielles.

### Un guide technique certes, ...

Devant la multitude de solutions techniques proposées pour la caractérisation des effluents contenant des COV, les membres de la commission de rédaction se sont fixé comme premier objectif de recueillir l'ensemble des méthodes faisant l'objet d'un consensus au sein des laboratoires de mesure français, afin d'éliminer les méthodes jugées peu fiables, conduisant à des résultats non satisfaisants. Les méthodes retenues sont présentées en annexe du guide sous forme de fiches méthodologiques comportant un résumé des conditions opératoires en première page puis un mode opératoire détaillé permettant leur mise en œuvre.

### ...mais, pas seulement !

Plus complet qu'un simple recueil de modes opératoires sur le prélèvement et l'analyse de substances organiques, ce guide définit également la marche à suivre pour établir une stratégie d'échantillonnage adaptée aux rejets étudiés. Il répond notamment aux interrogations les plus courantes :

**afnor**  
ÉDITIONS

- Dois-je surveiller l'ensemble des substances réglementées ? Peut-on faire un tri et sur quel critère objectif ?
- Sur quelle durée faut-il échantillonner pour obtenir une bonne représentativité des rejets de l'installation ?
- Je dispose de plusieurs méthodes de mesure pour une substance. Quelle est la plus efficace pour caractériser mon effluent ?
- Quels tests me permettent de valider ma campagne d'essais ?

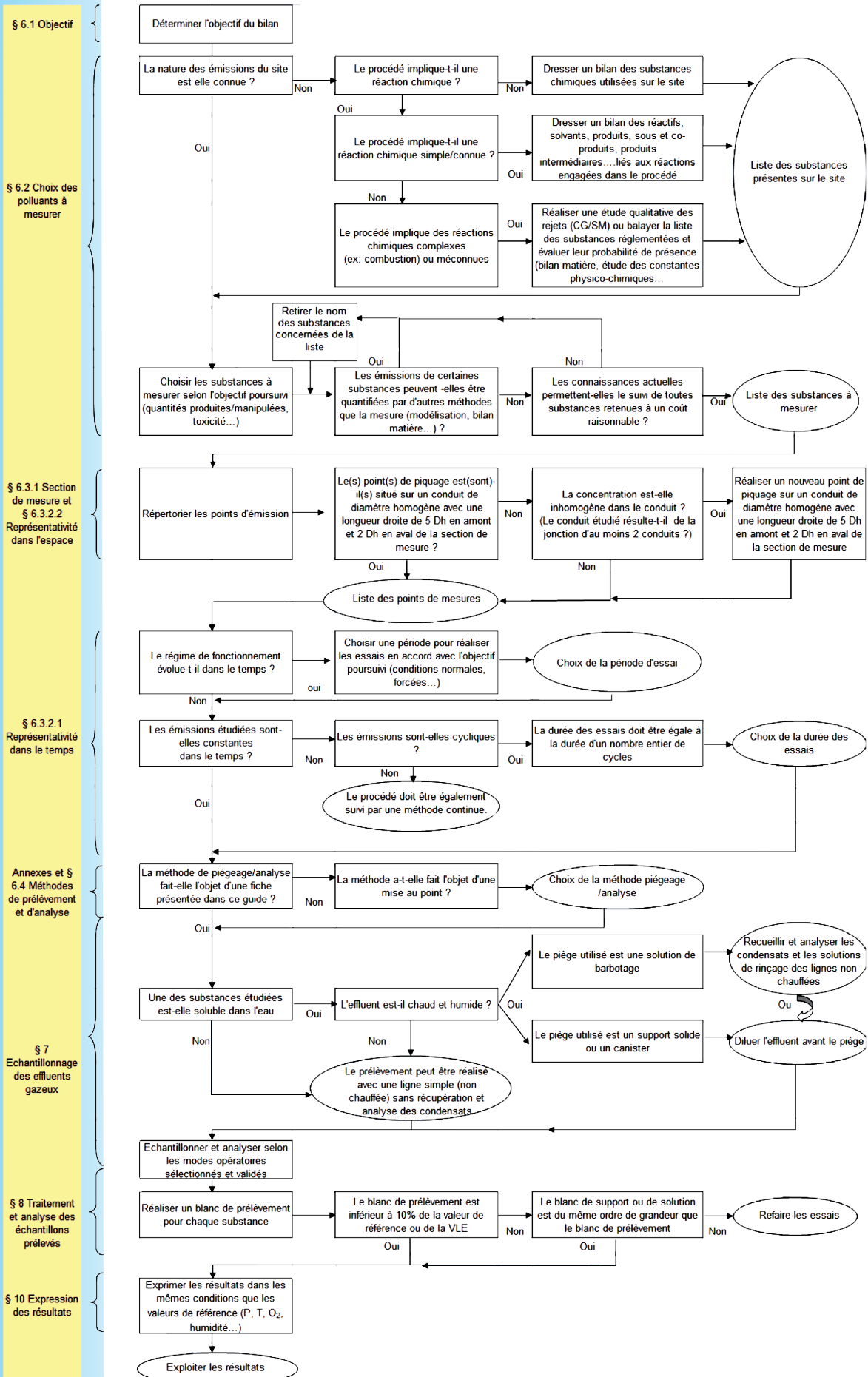
Son contenu dépasse ainsi les simples besoins des laboratoires de contrôle et offre un soutien pour bon nombre de préoccupations :

- des exploitants : comment élaborer une campagne efficace ? comment juger de la qualité de mon prestataire ?
- des pouvoirs publics : les essais mis en œuvre sont-ils représentatifs des émissions de l'installation étudiée ? Les résultats sont-ils fiables et complets ?

**Un guide à mettre entre toutes les mains !**

Florence Del Gratta

# Définition d'une campagne d'essais ayant pour objectif de dresser le bilan des rejets gazeux d'un site



L'extrait de la norme FD X 43-319 : «Émissions de sources fixes - Guide de prélèvement et d'analyse de composés organiques volatils» figurant dans ce bulletin est reproduit avec l'accord d'AFNOR. Seul le texte original et complet de la norme FD X 43-319 telle que diffusée par AFNOR Editions est accessible via le site internet : <http://www.boutique.afnor.org> - a valeur normative



## LA NORME X PX 43-554 : LA DETERMINATION DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS NON METHANIQUES , UNE SPECIFICITE FRANCAISE

**Détermination de la concentration massique en composés organiques volatils non méthaniques dans les effluents gazeux, à partir des mesures des composés organiques volatils totaux et du méthane**

Un document normatif spécifique au contexte français

Ce document paru en 2008 décrit le mode de fonctionnement et la mise en œuvre d'un analyseur utilisant la technique de l'ionisation de flamme pour mesurer la concentration en méthane (CH<sub>4</sub>) et en composés organiques volatils totaux (COVT) dans des effluents gazeux. La concentration en composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) est calculée par différence entre les deux mesures.

La méthode par ionisation de flamme décrite correspond à la méthode de référence normalisée (SRM). La norme XP X 43-554 viendra se substituer progressivement aux normes européennes EN 12619 et EN 13526 car ces dernières ne prennent pas en compte la détermination des COVNM, l'exigence de déterminer la concentration en COVT à l'exclusion du CH<sub>4</sub> étant une spécificité de la réglementation française.

Il est à noter que ces normes européennes sont elles-mêmes en cours de révision au sein du TC 264 (comité technique européen en charge de l'élaboration des

normes dans le domaine de la « qualité de l'air ») ; la révision conduira à la refonte en un seul texte qui portera la référence EN 12619.

Le document normatif français fixe pour un certain nombre de caractéristiques de performance, les critères que doit respecter l'analyseur, lorsque la méthode est utilisée comme SRM. Il définit notamment des prescriptions en termes de facteurs de réponse pour plusieurs familles de composés organiques volatils. Compte tenu de ces facteurs de réponse, la méthode de mesure conduit à la détermination d'un indice relatif à la teneur en composés organiques volatils, exprimé en équivalent carbone.

Il prend également en compte les spécificités des analyseurs qui peuvent être équipés d'un seul ou de deux détecteurs, en précisant les modes opératoires d'ajustage en fonction de la configuration et de correction à apporter le cas échéant, pour le calcul de la concentration en CH<sub>4</sub> et en COVNM.

**afnor**  
ÉDITIONS

Cécile Raventos



## EVALUATION DES PERFORMANCES ET DES LIMITES D'UTILISATION DE DEUX METHODES AUTOMATIQUES (μGC/TCD/MS ET FTIR) POUR LA MESURE DE COV SPECIFIQUES EN CONTINU

**"Une étude pour déterminer les limites d'utilisation et les performances d'un analyseur FTIR, d'un μGC/MS et d'un μGC/TCD"**

L'arrêté du 02 février 1998 du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement fixe des prescriptions applicables aux émissions de toutes natures des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation à l'exclusion de certaines activités spécifiques (carrières, cimenteries, verreries, etc...).

Les articles 27, 59, 61 et 63 ainsi que les annexes III, IV et VI de cet arrêté listent les polluants devant faire l'objet d'une surveillance à l'émission, parmi lesquels un grand nombre de composés organiques volatils totaux et spécifiques (COV).

Indépendamment de ce contexte réglementaire, la mesure en continu des COV spécifiques peut être utile à un industriel afin de dimensionner un dispositif d'épuration, de vérifier ses performances, d'optimiser un procédé, de vérifier l'absence de dégradation thermique ou chimique sur le procédé, etc. Une étude, co-financée par le Ministère en

charge de l'écologie et l'ADEME,

menée en collaboration par l'INERIS et la société COVAIR, a consisté à déterminer les limites d'utilisation et les performances de :

trois techniques, permettant le suivi en continu des émissions de COV spécifiques, actuellement disponibles sur le marché :

- un analyseur basé sur le principe de la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR),
- un micro-chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (μGC/MS),
- un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur PID qui, suite à divers problèmes de fonctionnement en cours d'essai, a été remplacé par un micro-chromatographe gazeux couplé à un détecteur à conductibilité thermique (μGC/TCD).





- des méthodes de référence automatique (FID) ou manuelle. Celle-ci est décrite dans la norme EN 13649, et consiste à piéger les COV sur du charbon actif et à les analyser en différé par un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID).

### Présentation des appareils testés

#### Un spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (analyseur FTIR)

Le principe de mesure de cet analyseur de gaz est basé sur la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). L'analyseur FTIR Gaset<sup>®</sup>, retenu pour cette étude, est composé des principaux éléments suivants : Une source émet dans l'infrarouge, un inter-



féromètre motorisé permet de balayer une bande de longueurs d'ondes d'entre 900 et 4200  $\text{cm}^{-1}$ , 10 fois par seconde. Le faisceau infrarouge traverse la chambre d'analyse dans laquelle circule le gaz à analyser. Un détecteur enregistre les variations de transmittance en sortie de la chambre d'analyse. Un ordinateur connecté au FTIR assure la collecte et le traitement des données. Un logiciel spécifique (Calcm<sup>®</sup>) permet l'analyse des spectres infrarouges générés par comparaison avec une base de données de spectres de référence.

Cet analyseur permet l'analyse en continu, avec une fréquence d'acquisition comprise entre 1 seconde et 5 minutes, de polluants tels que COV, NO<sub>x</sub>, composés inorganiques... Selon le fabricant, cet appareil permet d'analyser en continu une cinquantaine de composés simultanément. Ainsi, un suivi des émissions en temps réel devient possible, ce qui est particulièrement intéressant pour la quantification des flux dans les conditions de fonctionnement du procédé. Cet analyseur de gaz présente un intérêt certain dans le cadre d'études des émissions de COV qui sont généralement caractérisées par la présence simultanée de nombreux composés.



Analyseur FTIR Gaset<sup>®</sup>

#### Un couplage $\mu\text{GC}/\text{TCD}/\text{MS}$

Le modèle retenu est composé d'une pompe primaire et de deux systèmes :

- Une unité chromatographique regroupant deux modules chromatogra-

phiques équipés chacun d'un micro-injecteur, d'une colonne capillaire analytique et d'un détecteur à conductibilité thermique (catharomètre) – Modèle SRA

- Un spectromètre de masse quadripolaire équipé d'une pompe turbomoléculaire (Agilent).

Pour fonctionner, le  $\mu\text{GC}/\text{TCD}/\text{MS}$  doit être raccordé à une bouteille d'hélium, qui sert de gaz vecteur. L'ensemble de l'appareillage est conçu pour effectuer un suivi semi-continu (cycles de 10 à 20 min) des émissions de COV de façon spécifique.

- Le  $\mu\text{GC}$  utilisé lors de cette étude est équipé des deux colonnes capillaires suivantes :
- Une colonne OV1 : colonne chromatographique apolaire dont la phase stationnaire est composée de polydiméthylsiloxane (longueur = 14 m ; diamètre interne = 0,15 mm).
- Une colonne Stabilwax : colonne chromatographique polaire dont la phase stationnaire est composée de polyéthylène glycol (longueur = 10 m ; diamètre interne = 0,25 mm).

L'échantillon est prélevé à partir d'une entrée commune aux deux modules  $\mu\text{GC}$  puis injecté dans chaque colonne capillaire pour subir deux séparations différentes. Il est nécessaire de régler la température des injecteurs qui ne peut pas dépasser 90°C. On notera que ce maximum est faible au regard des températures programmables sur un chromatographe de laboratoire et de celles atteintes par certains effluents industriels.

Entre les injecteurs et les colonnes, l'échantillon traverse deux interfaces dont la température est réglable. Durant la séparation, le chauffage de la colonne est isotherme (jusqu'à 180°C) ; il n'y a donc qu'un paramètre de température à régler. L'échantillon est ensuite envoyé dans le détecteur à conductibilité thermique qui ne détruit pas l'échantillon et permet l'utilisation d'un second détecteur : le spectromètre de masse. L'association d'une colonne chromatographique et d'un catharomètre permet ainsi de réaliser des quantifications à condition d'avoir préalablement identifié la nature des composés séparés par la colonne. Dans le cas du couplage  $\mu\text{GC}/\text{MS}$ , cette étape d'identification est réalisée grâce au spectromètre de masse quadripolaire permettant ainsi l'analyse qualitative et quantitative de mélanges gazeux complexes. Le spectromètre de masse est



Couplage micro-GC/TCD/MS

couplé à l'une des deux colonnes équipant le module chromatographique. Le choix de la colonne se fera en fonction de leur affinité avec les composés à analyser.

L'analyse donnera trois chromatogrammes dont deux sont issus du catharomètre (un pour chaque colonne) et un du spectromètre de masse couplé à une seule colonne. Pour cette étape, il est nécessaire de choisir la colonne la mieux adaptée à chaque substance.

### Du laboratoire aux cheminées...une prise en main nécessaire.

Afin de qualifier le FTIR, des essais sur un gaz simple (propane dans l'air) ont été effectués. Ces essais ont permis de déterminer la sensibilité de l'appareil à divers paramètres tels que le débit de purge d'azote, le débit de prélèvement, la fréquence d'échantillonnage. La linéarité, la dérive et la répétabilité ont également été caractérisées. A partir de ces caractéristiques une première estimation d'incertitudes types de l'appareillage a été effectuée.

Pour les couplages  $\mu$ GC/TCD/MS, l'objectif de cette première phase de l'étude a été de

vérifier la capacité de l'équipement à détecter et à identifier les molécules retenues dans le cadre de cette étude.

Sur les 15 substances étudiées, le couplage testé permet la surveillance de 12 composés mais pas de façon simultanée.

La réalisation de tests simples ainsi que la formation dispensée par le fournisseur ont également permis de définir une stratégie de conduite d'essais sur des effluents industriels canalisés.

### Dis-moi, combien j'émetts ?

Les capacités de quantification des appareils ont fait l'objet de tests pilote à L'INERIS, sur :

- un niveau de concentration de chaque substance étudiée (produits purs dilués dans l'air),
- 20 mélanges composés de 2 à 4 substances.

L'analyseur testé le plus performant pour la quantification de COV spécifiques est l'analyseur FTIR. Le  $\mu$ GC/TCD donne également de bons résultats et offre l'avantage d'être couplé à un spectromètre de masse permettant ainsi l'identification des composés analysés. La capacité du spectromètre de masse

à quantifier des COV n'a pas pu être évaluée du fait d'un problème de dérive du signal de l'appareil qui ne peut pas être corrigé après analyse.

Les résultats fournis par les essais mis en œuvre selon la norme EN 13649 montrent d'importants écarts entre les valeurs mesurées et les teneurs générées, et ce, même pour des substances dont le dosage est relativement bien maîtrisé dans d'autres milieux (air ambiant ou air des lieux de travail). Ils soulignent ainsi l'importance de disposer de nouvelles méthodes permettant un dosage plus fiable de ce type de composés.

### Les substances retenues pour cette étude :

- figurent dans les annexes 3 ou 6 de l'arrêté du 02 février 1998
- ou présentent une phrase de risque couverte par l'arrêté du 02 février 1998 (R40, R45, R46, R49, R60 et R61)
- ou sont représentatives d'une famille chimique largement employée en tant que solvant en milieu industriel.

Famille	Substance
Alcools	Méthanol, phénol
Aldéhydes	Acétaldéhyde, Formaldéhyde
Cétones	Butanone
Acides organiques	Acide acrylique
Esters	Acrylate de méthyle
hydrocarbures	Toluène, hexane
Ethers et éthers de glycol	1,4 dioxane Acétate de 2 butoxyéthyle
Dérivés nitrés	Nitrotoluène, diméthylamine
Dérivés chlorés	Dichlorométhane, dichlorobenzène

Tableau 1 : Substances retenues pour l'étude

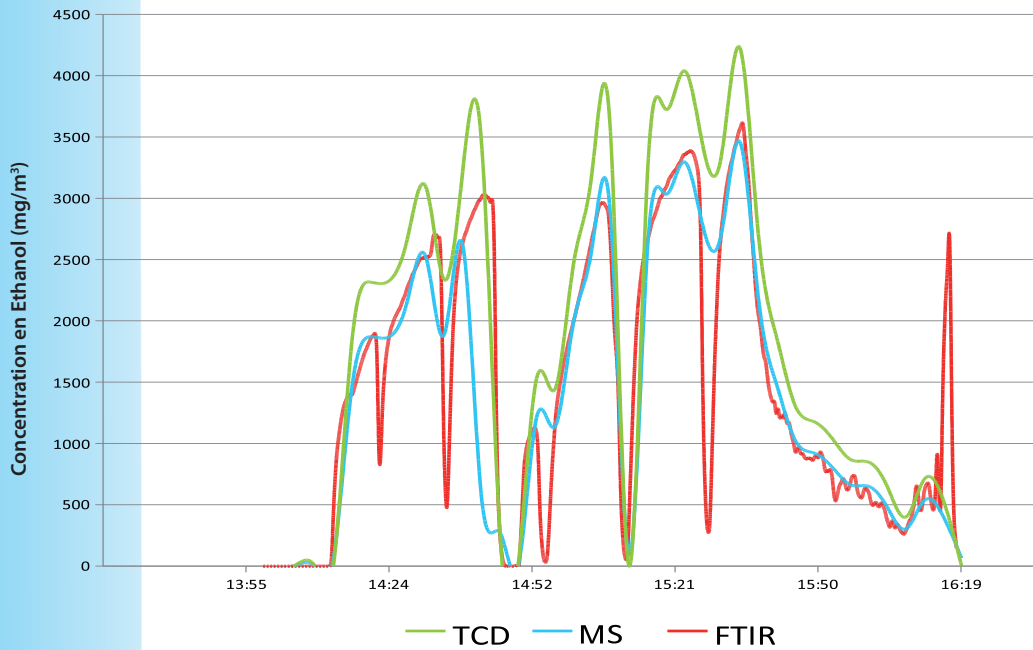
## Des techniques complémentaires sur site

Des essais sur un site de chimie fine ont consisté à placer un analyseur de COVT (FID), servant de technique de référence, en parallèle des deux appareils testés, pendant :

- un nettoyage de réacteur de synthèse avec de l'éthanol
- une synthèse émettant du chloroforme.

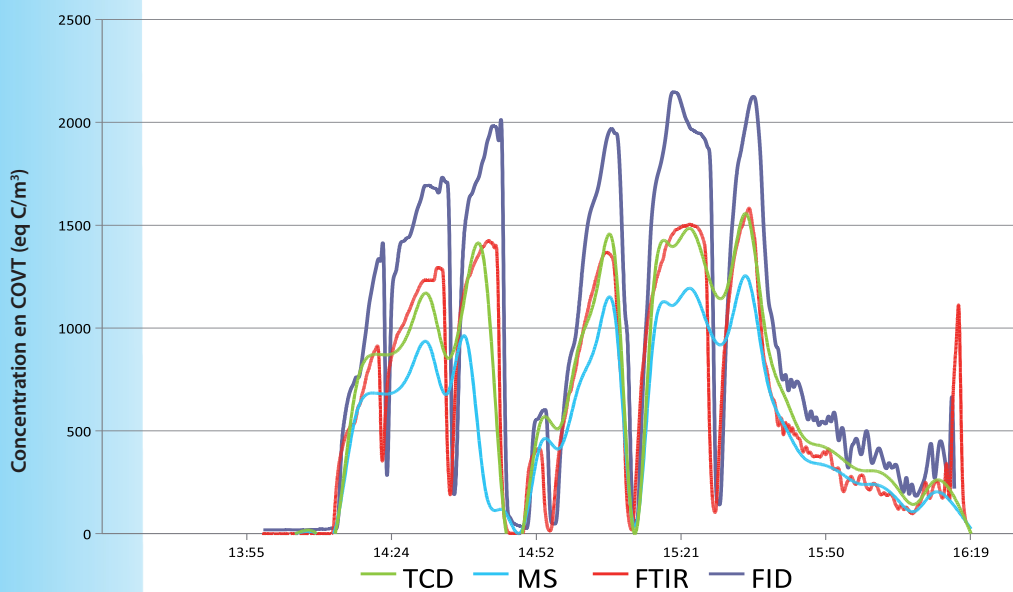
Quelques résultats sont présentés dans les figures ci-après :

### Variations de la concentration en Ethanol durant le nettoyage



Evolution de la concentration en éthanol au cours du nettoyage

### Variations de la concentration en COVT durant le nettoyage



Comparaison de la somme des concentrations en éthanol et DCE et de la concentration en COVT durant le nettoyage

Ces essais ont démontré la complémentarité des techniques étudiées.

La mise en œuvre sur site de l'analyseur FTIR est plus rapide que celle du  $\mu$ GC. De par sa nature, le spectromètre de masse est plus adapté que l'analyseur FTIR aux analyses qualitatives et a permis l'identification de COV dont la présence n'était pas attendue (résidus de la synthèse précédente, sous-produits...). Sa sensibilité permet également l'identification de composés présents en plus faibles quantités, mais contrairement à l'analyseur FTIR, la version de l'appareil étudié n'est pas équipée du module permettant la quantification de composés inorganiques.

Les deux appareils permettent un suivi des variations de concentrations en COV spécifiques :

- Le FTIR avec une meilleure résolution dans le temps ;
- Le  $\mu$ GC/TCD/MS en s'affranchissant des interférents causés par d'autres COV que le COV considéré.

### Et après ?

Cette première étude a mis en évidence une bonne complémentarité des trois techniques d'analyse étudiées. Leurs capacités et les performances sur site laissent envisager une utilisation prometteuse pour des mesures en continu à l'émission. Cependant ces techniques restent difficilement accessibles

à un large public et leur utilisation doit être confiée à du personnel ayant une expérience et une qualification suffisante pour une prise en charge appropriée :

- de la réalisation des prélèvements (gestion de l'humidité des effluents chauds, étude des interférents, choix des méthodes d'analyses ou des bandes d'absorption caractéristiques...)
- du contrôle qualité des essais (étalonnage, dérive, mise en place de techniques simultanées pour limiter les interférences...)
- de l'exploitation et l'interprétation des données.

La généralisation de ces techniques ne pourra être réalisée sans une réflexion sur les règles de bonnes pratiques d'étalonnage et d'analyse qu'il conviendrait de mettre en place afin de limiter au maximum les nombreuses possibilités d'écueil dans l'utilisation de ces techniques. Une harmonisation des pratiques de mise en œuvre et des procédures d'assurance qualité associées permettrait d'atteindre un meilleur niveau de fiabilité et de reproductibilité pour la mesure de COV spécifiques, condition nécessaire pour une préconisation auprès des industriels et de l'inspection des installations classées.

Florence Del Gratta



## L'ÉTALONNAGE POUR LES COV SPECIFIQUES - UN DEFI POUR LES MESURES A L'EMISSION

**"La grande majorité des COV d'intérêt est disponible sous forme liquide et non gazeuse. Comment alors disposer d'étalons gazeux ?"**

L'intérêt de disposer de méthodes automatiques continues ou semi-continues pour la mesure spécifique des COV est aujourd'hui reconnu et partagé. Si la recherche, la mise au point et la caractérisation des équipements permettant de telles mesures fait l'objet de nombreuses études, on oublie souvent la nécessité de disposer d'un moyen d'étalonnage permettant une mesure fiable. Or, la grande majorité des COV d'intérêt est présente sous forme liquide et non gazeuse dans les conditions ambiantes de pression et de température. Comment alors disposer d'étalons gazeux pour étalonner le matériel de mesure et estimer sa dérive. L'étalonnage reste ainsi le principal défi à relever pour généraliser la mesure des COV spécifiques en continu.

Au cours de différentes études l'INERIS, a pu évaluer les limites de quelques systèmes allant du plus répandu et accessible au plus

sophistiqué et donc au plus confidentiel.

### Les bouteilles étalon ne sont pas au rendez-vous

Le recours à des bouteilles de gaz pour étalonnage, jusqu'ici employées pour la mesure d'autres paramètres en continu, tels que les teneurs en  $O_2$ ,  $CO/CO_2$ ,  $CH_4/COVT$ ,  $NO_x$ , n'est pas envisageable pour l'ensemble des COV, en raison de :

- de l'incapacité des fabricants de bouteilles à proposer des gaz pour étalonnage stables dans le temps pour l'ensemble des substances d'intérêt (couvrant ou non la réglementation),
- du coût de ces étalons réalisés à façon, et généralement au coup par coup,
- du faible intérêt que présentent les bouteilles étalon. Pour la majorité des subs-

*"La dilution à température ambiante offre une gamme limitée de concentrations. "*

*"La dilution dynamique chauffée reste plus difficile à mettre en oeuvre. "*

tances disponibles : faible pression dans les bouteilles permettant un nombre très réduit d'essais, fortes incertitudes sur les teneurs garanties, date limite de consommation très courte. ...

### **La dilution statique à température ambiante : une méthode éprouvée mais inadaptée**

Les techniques d'évaporation par dilution statique, éprouvées dans les laboratoires pour l'étalonnage des chaînes analytiques, n'offrent qu'une réponse partielle aux besoins des essais à l'émission. Elles reposent, en effet, sur la vaporisation des substances à température ambiante, après injection de faibles quantités de COV liquide dans une ampoule à dilution ou dans un sac en matériau inerte rempli d'un volume important de gaz de dilution (air propre, azote...). Elles ne permettent ainsi d'atteindre qu'une gamme limitée de concentrations (de l'ordre de quelques ppb à une centaine de ppb) pour un nombre limité de molécules (molécules à pression de vapeur saturante élevée).

### **La dilution dynamique à température ambiante : exemple des poussettes**

L'INERIS a mis en œuvre un banc commercialisé, basé sur le principe d'un pousse-seringue (banc non chauffé) dans le cadre de l'étude portant sur l'évaluation des performances et des limites d'utilisation de deux méthodes automatiques (voir article présenté dans ce numéro). Ce banc était composé des éléments suivants :

- une seringue contenant la ou les substance(s) étalon sous forme liquide,
- un pousse-seringue permettant l'injection à vitesse constante et donc à débit constant,
- un ventilateur alimentant en air propre et à débit constant une canalisation suffisamment longue pour permettre l'homogénéisation du mélange gazeux.

Au cours de ces essais, les limites d'utilisation du banc de dilution suivantes sont apparues :

- Avant chaque injection il est nécessaire d'attendre la stabilisation de la concentration dans le banc de dilution, obtenue après 20 à 25 min.
- Le banc de dilution n'étant pas chauffé, la tension de vapeur des substances étudiées constitue un véritable frein à la génération d'étalons gazeux. En effet s'il

est possible de générer des vapeurs de gaz très volatiles (ex acétone, éthanol), le banc de dilution est inutilisable avec des substances qui le sont moins (ex : nitrotoluène et phénol).

- Il est difficile d'obtenir des étalons gazeux stables pour des concentrations supérieures ou égales à 100 ppm (30 à 140 mg/m<sup>3</sup> selon les substances).

Ces limites rendent ainsi difficile l'utilisation d'un tel système pour l'étalonnage des systèmes de mesures à l'émission.

### **La dilution dynamique chauffée : exemple du pilote INERIS**

La solution la plus efficace, mais aussi la plus difficile à mettre en œuvre reste la dilution dynamique chauffée. Les fournisseurs de matériel ne proposent, à l'heure actuelle, pas de solution clef en main, mais plusieurs laboratoires se sont lancés dans l'élaboration de bancs basés sur ce principe.

L'INERIS dispose d'un pilote permettant la génération d'effluents gazeux chauds chargés en COV à partir de solutions.

Les gaz étalon ainsi générés peuvent atteindre 120°C et contenir jusqu'à plusieurs centaines de ppm de COV. Il est également possible de générer un étalon contenant plusieurs COV en injectant non pas un solvant pur, mais un mélange de composition maîtrisée.

Il n'est pas possible de générer des étalons pour l'ensemble des COV d'intérêt ; cependant la liste des composés pouvant être mis en œuvre par cette technique est bien plus étendue que celle des systèmes à dilution non chauffée.

L'incertitude sur la concentration générée peut être établie expérimentalement pour chaque essai à partir de :

- l'estimation d'une incertitude sur le débit de solvant consommé (écart type sur le rapport entre la perte de masse de solvant sur la balance et la durée de l'essai),
- l'estimation d'une incertitude sur le débit d'effluent généré par le pilote, (écart type sur la mesure du débit du pilote au moyen d'un venturi).

La stabilité des concentrations générées est vérifiée à l'aide d'un analyseur de composés organiques volatils totaux équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. Une esti-

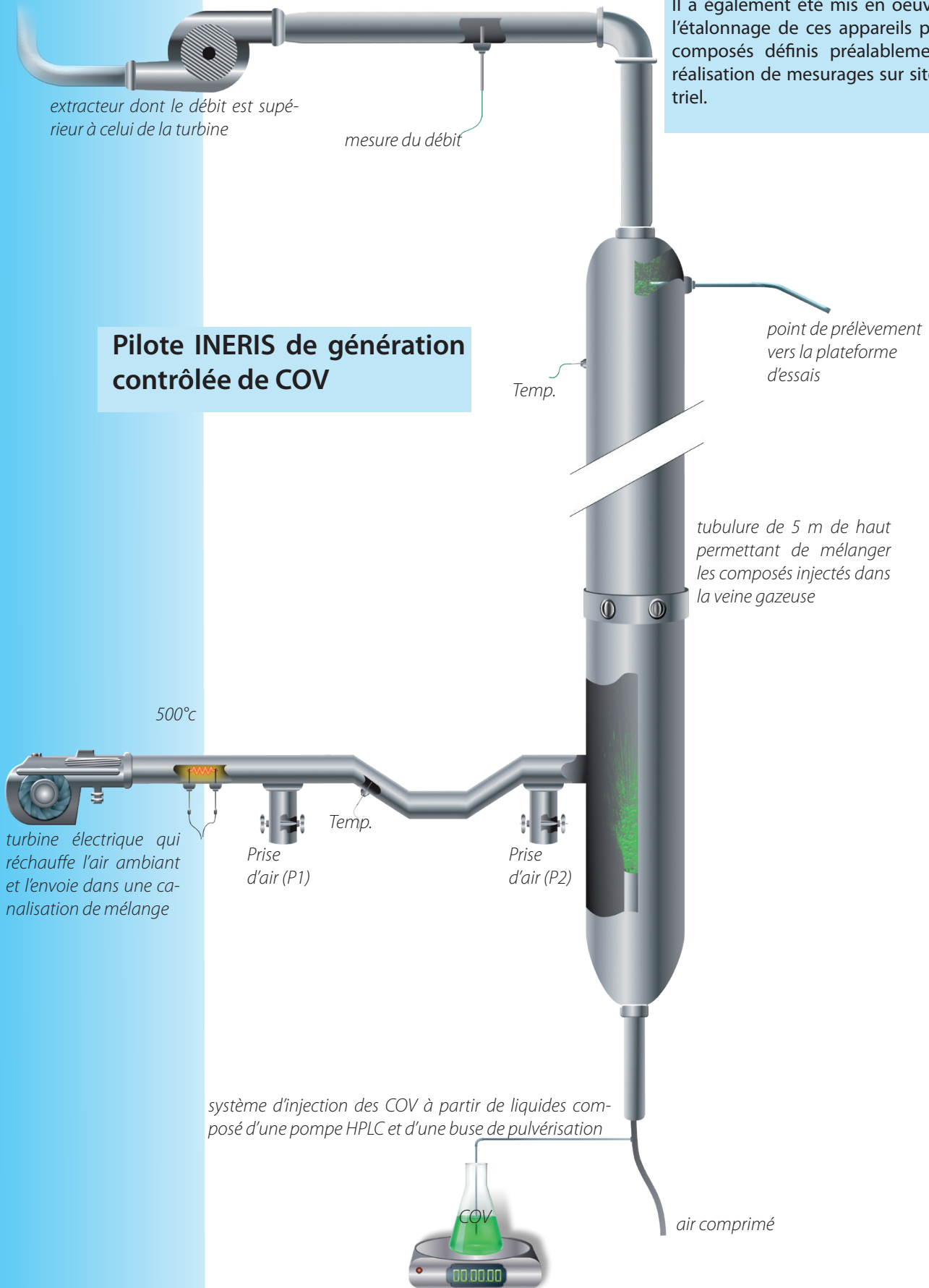
mation de la stabilité peut être ainsi obtenue en établissant l'écart type du signal du FID après enregistrement de son signal au cours des différents essais.

## Une plateforme au service de l'industrie

Le pilote a permis notamment d'étalonner les analyseurs FTIR et  $\mu\text{GC/TCD/MS}$  pour l'étude d'évaluation de leurs performances, présentée précédemment.

Il a également été mis en oeuvre pour l'étalonnage de ces appareils pour des composés définis préalablement à la réalisation de mesurages sur site industriel.

Florence Del Gratta





**"Il n'existe pas de méthode unique répondant à l'ensemble des enjeux de mesure des émissions diffuses de COV"**

Même si elles peuvent représenter une large part des émissions totales d'un site, les émissions diffuses de Composés Organiques Volatils (COV) restent difficiles à évaluer.

Ces émissions peuvent se produire en différents points au sein d'un site :

- fuites au niveau des brides de connexion ou des équipements (pompes, vannes, etc.), représentant de 20 à 50% du flux global émis. Sur un site chimique ou pétrochimique, les joints d'étanchéité de milliers de vannes, robinets, pompes, brides et autres connexions sont soumis à des pressions élevées. Ces points de défaillance potentielle sont nombreux, par exemple : 50 000 sur un site pétrochimique ou une raffinerie. Le pourcentage des « fuyards » oscille entre 0,5 et 3 %. Chez les pétroliers, cela peut représenter une perte annuelle de 10 à 500 tonnes ou plus de produit par site et par an.
- évaporation des produits au niveau des bacs de stockage, des postes de chargement/déchargement non raccordés à une installation de traitement, représentant de 20 à 40% du flux global émis,
- transfert de COV à l'air libre au niveau des bassins, stations d'épuration, torchères, représentant de 5 à 30% du flux global émis.

Ces émissions présentent également une forte variabilité temporelle liée aux conditions de fonctionnement des installations et équipements, ainsi qu'aux conditions météorologiques (température, vitesse du vent, etc.).

Il n'existe pas de méthode unique répondant à l'ensemble des enjeux de mesure des émissions diffuses de COV. Les différentes méthodes pré-

sentées ci-après sont plutôt complémentaires : les méthodes de « champ large » permettent d'identifier rapidement les zones principales d'émissions, d'autres permettent l'identification et la localisation précise des fuites.

Une étude d'évaluation de ces différentes méthodes a été conduite par l'INERIS en 2008 (étude financée par l'ADEME).

Le rapport final de cette étude est disponible sur simple demande auprès de l'ADEME ou de l'INERIS (francois.gautier@ineris.fr)



### Le sniffing

Afin de quantifier les émissions des sites pétrochimiques dues aux fuites des équipements, le sniffing a été développé à partir d'une méthode publiée par l'US EPA en 1995 (EPA-453/R-95-017, Protocol for Equipment Leak Emission Estimates, Nov. 95). Cette méthode consiste à établir un recensement et une identification de tous les points de fuites éventuels (plusieurs dizaines de milliers sur les sites importants) et à y réaliser une mesure des concentrations de fuite par sniffing.

Les flux sont alors estimés grâce à des courbes de corrélation reliant les concentrations de fuites mesurées à un facteur d'émission moyen. Elles reposent sur l'exploitation statistique de campagnes de mesures au cours desquelles chaque équipement fait l'objet de deux mesures. Tout d'abord, une mesure de concentration sur les différents points de fuite (concentration de fuite) puis, une détermination de flux massique par l'ensachage de la source.

Pour être exhaustive, cette méthode nécessite une parfaite connaissance du procédé sur lequel l'intervention va être réalisée. On doit pouvoir identifier :

- les flux de fluides dans l'unité étudiée (diagramme de la nature des fluides (physique et composition chimique) et leur parcours au sein de l'unité,
- les équipements sélectionnés pour les opérations de mesures,
- les unités, fluides et équipements qui doivent être écartés pour cause de sécurité ou d'inaccessibilité (les critères de sélection doivent être justifiés).

Cette méthode définit également le terme « fuite », qui correspond à des valeurs mesurées variant de 100 ppmv à 10 000 ppmv en fonction des éléments concernés et de la réglementation locale.



Exemple de mesure de la concentration de fuite sur une bride

Le sniffing est aujourd'hui la méthode la plus couramment utilisée. En Europe cette approche a été normalisée sous la référence NF EN 15446 : «Réduction des émissions fugitives de composés organiques volatils dans le secteur de la pétrochimie et de la chimie organique». Elle est recommandée par la circulaire du 29 mars 2004 relative aux installations classées.

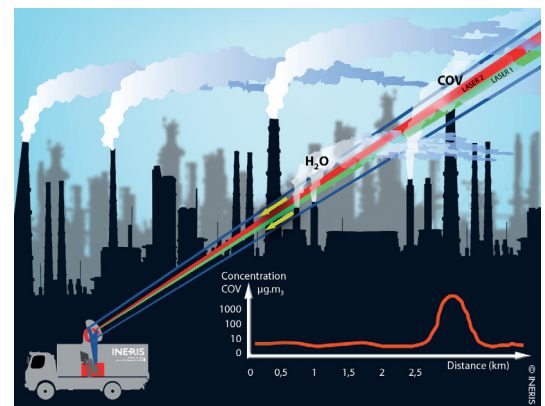
n'est réalisable avec l'outil testé.

Le développement à venir de ce type d'instruments devrait permettre d'amener dans les années à venir sur le marché des instruments plus sensibles et quantitatifs (caméras IR actives).

## Differential Absorption LIDAR (DIAL)

La méthode de mesure DIAL (Differential Absorption Light detection and ranging) peut fonctionner dans l'UV/Visible et/ou l'IR afin de détecter respectivement  $\text{NO}_x$  /  $\text{SO}_2$  /  $\text{O}_3$  / BTEX et/ou méthane / hydrocarbures totaux.

La méthode DIAL est capable de fournir des cartes de champs de concentrations en deux dimensions suivant un plan de coupe d'un panache. Les flux correspondants sont alors obtenus en combinant ces concentrations mesurées avec des données de direction/vitesse du vent. Les flux déterminés par cette méthode sont considérés comme conservatifs.



Fonctionnement en méthode DIAL

La mise en œuvre du UV-DIAL permet d'obtenir des cartographies en 2D/3D des concentrations en benzène au niveau d'un site industriel étendu, avec une résolution spatiale de 20 à 50 mètres. La géolocalisation des données est très intéressante car elle permet de remonter à la source d'émissions correspondantes mais également de distinguer deux panaches superposés (émissions canalisées en altitude et émissions diffuses au sol par exemple). Si la non disponibilité de fenêtre de tirs conséquente peut être un frein à la réalisation de ce type de mesure au niveau d'un site industriel à topographie complexe, l'autonomie et la mobilité relatives de l'instrument peuvent permettre de multiplier les emplacements de mesure et ainsi d'étendre la couverture géographique tout en visualisant le même site sous des angles différents.

De par son mode de fonctionnement et de par la méthode associée (visualisation de sources identiques sous des angles ou à des jours différents), les résultats obtenus

## Optical Gas Imaging (OGI)

Les caméras IR utilisent les différences d'absorption IR dans leur champ de vision pour obtenir une détection. Un panache émis contenant des composés absorbant dans l'IR va occasionner une absorption des IR émis par le fond de scène, absorption susceptible d'être détectée et superposée à l'image réelle de la scène. Il en résulte l'apparition et la visualisation en temps réel des panaches émis.

Chaque caméra est proposée comme étant plus ou moins spécifique à une famille de composés, en rapport à leurs propriétés optiques : alcanes, alcènes, CFC, etc.

Cet outil permet de visualiser des panaches émis dans des zones situées en dehors des périmètres des programmes LDAR classiques ou dans des endroits difficiles d'accès.

Les caméras infrarouges sont des instruments légers, maniables et rapidement mis en œuvre. Leur capacité à permettre la visualisation en direct des panaches de COV est un atout intéressant dans le cadre de la détection de fuites ou de validation de travaux de maintenance préventive (resserrages, etc.). Leur domaine d'application concerne avant tout la détection de fuites au niveau des équipements, c'est-à-dire au niveau des vannes, brides, pompes, etc. (champ des programmes LDAR) ainsi que la surveillance de l'étanchéité des joints des citernes de stockage.

Actuellement, aucun protocole d'utilisation n'est disponible et la détection peut souffrir d'un manque de comparabilité entre deux équipes différentes. Les seuils de détection (débits de fuite au-delà desquels 100% des fuites sont détectées) restent à valider (différences notables entre modèles commerciaux) et aucune quantification directe



Exemple de camera



Exemple de cartographie 2D obtenue par DIAL



semblent permettre de distinguer les zones d'émissions continues des zones d'émissions discontinues.

L'évaluation des flux émis par une source donnée est obtenue via un produit scalaire entre les champs de concentration dans le panache considéré et les champs de vents correspondants. Les incertitudes sur ces flux semblent donc être majoritairement associées aux incertitudes sur les champs de vents au sein du panache.

Si elle ne permet pas l'identification précise des équipements fuyards, la méthode DIAL semble donc s'appliquer à la hiérarchisation des différentes sources au niveau d'un site industriel étendu, mais peut également être focalisée sur une source particulière (bac de stockage précis, cheminée, torchère, etc.).

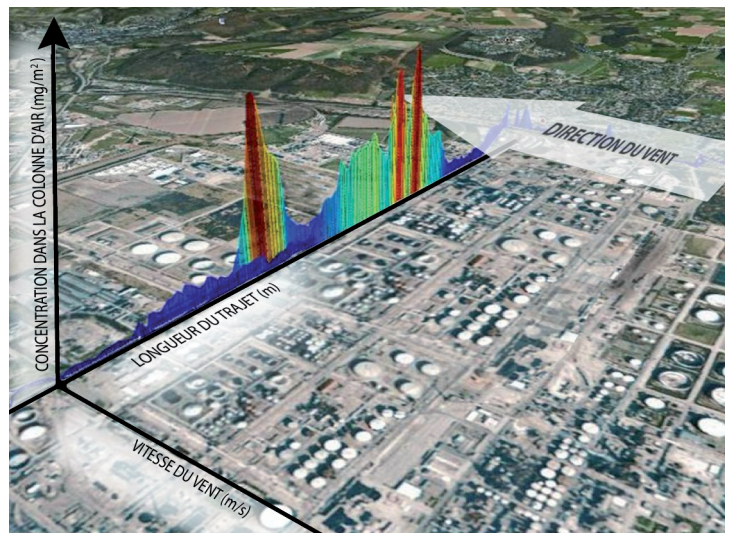
### Solar Occultation Flux (SOF)

La méthode SOF est une technique optique basée sur un FTIR passif dont la source est le soleil. Les mesures réalisées permettent, via l'obtention de spectres IR correspondants, de qualifier et quantifier les concentrations d'un polluant sur la colonne d'air située entre l'instrument et le soleil. Elle est sensible pour la mesure des concentrations d'alcènes ou d'alcènes et pour d'autres gaz ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ).

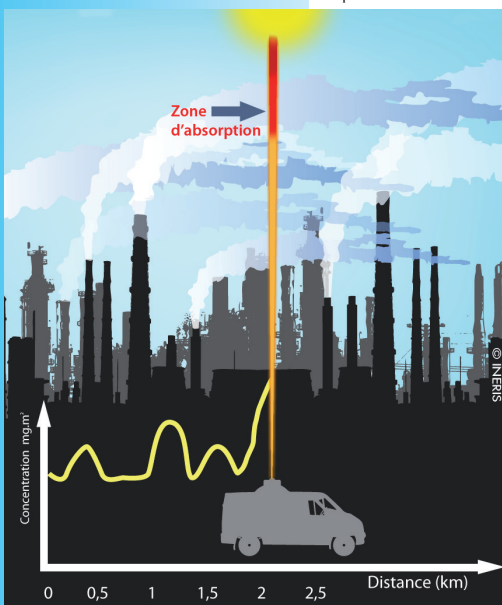
respondant conduit au flux massique émis au travers de cette portion d'espace.

Cette méthode a été validée par les autorités suédoises pour la mesure des flux globaux émis, tout comme le DIAL. Les flux déterminés par la méthode SOF semblent comparables à ceux obtenus par la méthode DIAL. Cette méthode peut être rapidement mise en œuvre au niveau d'un site industriel mais seulement par temps ensoleillé et ciel dégagé.

La mise en œuvre de la SOF permet d'obtenir des cartographies de concentrations en COV au niveau de différents sites chimiques et pétrochimiques, de zones industrielles dans leur globalité ainsi que les flux totaux émis respectivement par ces sources. Cette technique embarquée peut permettre, de part sa



Exemple de cartographie SOF



Fonctionnement en méthode SOF

Le matériel de mesure étant embarqué dans un véhicule, il est possible de réaliser des mesures sous les vents de sources potentielles, comme présenté en figure suivante.

Lorsque ces mesures sont réalisées à une distance où la dispersion des polluants n'est plus turbulente, il est possible de calculer les flux correspondants. La différence de concentration moyenne mesurée dans la colonne d'air entre deux points de mesure est alors

multipliée par la distance séparant ces deux emplacements. Le résultat du produit scalaire entre ce résultat et le vecteur vent cor-

grande mobilité, de conduire des mesures au niveau de différents sites industriels au cours de la même journée.

Si cette technique ne peut être déployée que par temps ensoleillé, l'exploitation statistique des résultats obtenus peut permettre de distinguer les émissions continues / discontinues. En champ éloigné, les mesures SOF couplées aux champs de vent correspondants permettent d'évaluer les flux totaux d'alcènes et/ou d'alcènes émis par un site industriel. En champ proche (intra mesures), les mesures SOF permettent de hiérarchiser les différentes sources potentielles avec une précision de l'ordre de la citerne de stockage.

**Prochaine parution des normes préparées par la commission X43B :****NF X 43-317 – Emissions de sources fixes – Détermination de l'indice de pollution acide ou alcaline des effluents gazeux**

CE document décrit une méthode manuelle de mesure de la concentration en ions H<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup>. Elle est applicable en particulier pour les effluents issus des unités de traitement de surface, en général exempts de particules solides mais pouvant contenir des vésicules liquides. L'échantillon est prélevé au moyen d'une sonde de prélèvement chauffée, et les ions sont piégés dans une solution d'eau distillée de pH 5,5, contenant 25 ml de solution saturée de chlorure de potassium (KCl) par litre de solution. Le dosage est effectué par pH-métrie, en ramenant le pH à sa valeur initiale.

**NF X 43-303 – Emissions de sources fixes – Détermination de l'ammoniac**

Cette norme publiée en 2007 et révisée au premier trimestre 2011, décrit une méthode manuelle de mesure de la concentration en ammoniac présent dans les effluents des conduits de sources fixes. Deux techniques analytiques sont proposées : la chromatographie d'échange d'ions et la spectrométrie d'absorption moléculaire.

**FD X 43- 419 – Emissions de sources fixes – Détermination de la température du point de rosée acide des gaz**

Ce document définit les éléments et informations minimaux permettant de déterminer la température de point de rosée acide des gaz à l'émission. La connaissance de cette dernière peut être approchée de façon théorique à partir des pressions partielles de la vapeur d'eau et du(des) gaz acide(s) du mélange gazeux pouvant condenser (SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, NO<sub>2</sub>), ou de façon empirique par la mesure du point de rosée.

**XP X 43-420 - Assurance qualité des PEMS (Predictive Emission Monitoring Systems)**

Ce document a pour objectif de cadrer l'utilisation des PEMS pour l'autosurveillance des rejets. Il définit les dispositions à mettre en place en termes d'assurance de la qualité, et la façon dont les contrôles qualité QAL1, QAL2, QAL3 et AST tels que définis dans la norme NF EN 14181 (Assurance qualité des systèmes automatiques de mesure), peuvent être trans-

posés aux PEMS. L'objectif des contrôles qualité est de démontrer l'aptitude du PEMS à sa fonction de surveillance des émissions avec une incertitude respectant l'exigence d'incertitude requise définie dans la réglementation pour l'autosurveillance, et à s'assurer du maintien de ses performances dans le temps.

**ISO/DIS 13833 – Emissions de sources fixes – Détermination du rapport du dioxyde de carbone de la biomasse (biogénique) et des dérivés fossiles**

Cette norme décrit des stratégies d'échantillonnage et des méthodes d'analyse pour la détermination des fractions de CO<sub>2</sub> provenant de la biomasse et de combustibles fossiles dans le CO<sub>2</sub> des effluents gazeux de sources fixes, d'après la méthode du radiocarbone (isotope <sup>14</sup>C).

**Quelques décisions de la réunion du comité technique européen TC 264 qui s'est tenue à ISPRA les 26 et 27 mai**

(Le TC 264 est en charge de l'élaboration des normes dans le domaine de la « Qualité de l'air ».)

- Prochaine transformation de la spécification technique TS 14793 (Méthode de validation intra-laboratoire d'une méthode alternative comparée à une méthode de référence) en norme homologuée EN 14793.
- Réactivation du groupe de travail GT 16 pour élaboration d'une méthode automatique de mesurage du SO<sub>2</sub>.
- Un groupe de travail est mis en place pour savoir s'il existe des secteurs industriels pour lesquels il n'existe pas de BREF, auquel cas le comité technique TC 264 pourrait écrire des documents sur les meilleures techniques disponibles avec les valeurs limites réglementaires pouvant être atteintes. Le premier exemple serait celui des crematoriums.
- Un nouveau groupe de travail piloté par le Royaume Uni est chargé de préparer un workshop sur l'utilisation des analyseurs Infra Rouge à Transformée de Fournier (FTIR) à l'émission.

Une liste de sujets de travail élaborée à partir des propositions des états membres va circuler au sein de tous les organismes de normalisation afin de définir les priorités du TC 264

pour les années à venir. Parmi les sujets les plus cités figurent : une norme sur la manière de valider les modèles mathématiques de dispersion des polluants dans l'atmosphère, le mesurage de HF, de NH<sub>3</sub>, la détermination des concentrations au moyen de PEMS (Predictive Emission Monitoring System), etc.



## FORMATIONS

**INERIS FORMATION** développe des formations au profit des entreprises, des organismes institutionnels ou professionnels, des membres des CHSCT, des ONG, et des collectivités territoriales.

Dans le domaine des mesurages des polluants à l'atmosphère, il est proposé deux formations au catalogue :

### « La mesure des émissions de polluants à l'atmosphère »

- Dispositions réglementaires,
- Que mesurer ? Concentrations, débits, flux et expression des résultats,
- Planification et organisation des campagnes de mesurage afin de disposer de résultats fiables et représentatifs,
- Principes de mesurages manuels et automatiques (vitesse/débit, composés particuliers et gazeux),
- Analyses extractives et in situ, conditionnement des échantillons,
- Dispositif français garantissant la qualité des mesurages : accréditation et agrément des laboratoires, assurance qualité des SRM (Standard Reference Methods : méthodes de références mises en œuvre par les organismes de contrôle) et des AMS (Automatic Measuring System : dispositifs de mesure automatiques utilisés en autosurveillance), certification des analyseurs, incertitude de mesure
- Elaboration des rapports d'essais,
- Evaluation des émissions diffuses,
- Caractérisation et impacts des émissions d'odeurs,
- Mesurages de COV totaux et spécifiques,
- Plan de gestion des solvants.

20-21 mars 2012 à Lyon (en partenariat avec le CPE)  
14-15 novembre 2012 à Paris

### « La mesure et la maîtrise des émissions industrielles de COV »

- Qu'est-ce qu'un COV ? Emissions canalisées et diffuses
- Dispositions réglementaires relatives aux COV.

- Mesures des émissions canalisées
- Evaluation des émissions diffuses : méthodes d'évaluation par mesurages, modélisation,
- Plan de gestion des solvants.
- Remplir sa déclaration annuelle d'émissions de COV.
- Réduire sa consommation de solvants et les émissions de COV

14-16 mars 2012 à Lyon (en partenariat avec le CPE)  
02-04 octobre 2012 à Paris  
20-22 novembre 2012 à Lyon  
contact : [stephanie.jameaux@ineris.fr](mailto:stephanie.jameaux@ineris.fr)

## ORGANISMES AGREES POUR LES CONTROLES REGLEMENTAIRES

La liste des organismes agréés pour la réalisation de prélèvements et/ou analyses à l'émission des substances à l'atmosphère selon les modalités de l'arrêté du 11 mars 2010 est mise à jour tous les six mois.

On se réfère à l'arrêté du 17 juin 2011 ( JO RF n° 0192 du 20 août 2011)

## ANALYSEURS CERTIFIES

Dans le domaine des mesures à l'émission, la certification d'un modèle atteste de sa conformité aux critères de performance définis dans la norme EN 15267-3. Il est à noter que les critères de performance définis dans ce référentiel s'appliquent aux AMS c'est-à-dire aux dispositifs installés en poste fixe sur les conduits de rejets et utilisés pour l'autosurveillance de ces derniers. Dans le cas des SRM, méthodes de références mises en œuvre par les organismes de contrôle, la certification d'un modèle d'analyseur implique sa conformité avec les critères de performance définis dans les normes décrivant la méthode de référence correspondante.

On pourra avoir accès aux appareils certifiés par le système anglais MCERTS ou allemand UBA en se reportant à l'adresse suivante :

<http://www.siraenvironmental.com/User-Docs/mcerts/MCERTSCertifiedProducts-CEMS.pdf>

*Signalons également les analyseurs d'O<sub>2</sub> de SETNAG certifiés en France*

<http://www.lne.fr/certificats-ddc/131-Instrumentation-pour-l-environnement.html>



**Unité " Sources et Emissions "**

Serge COLLET  
serge.collet@ineris.fr  
Tél 03 44 55 64 58

Florence DEL GRATTA  
florence.del-gratta@ineris.fr  
Tél 03 44 55 65 71

François GAUTIER  
francois.gautier@ineris.fr  
Tél 03 44 55 66 68

Cécile RAVENTOS  
cecile.raventos@ineris.fr  
Tél 03 44 55 68 22

Jean POULLEAU  
jean.poulleau@ineris.fr  
Tél 03 44 55 65 35

**Unité " Milieux "**

François GAUTIER  
francois.gautier@ineris.fr  
Tél 03 44 55 66 68