



HAL
open science

Méthodes de mesure des composés organiques volatils à l'émission

Serge Collet

► **To cite this version:**

Serge Collet. Méthodes de mesure des composés organiques volatils à l'émission. Conférence "Entreprise et C.O.V.", May 1994, Colmar, France. ineris-00971915

HAL Id: ineris-00971915

<https://ineris.hal.science/ineris-00971915>

Submitted on 3 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

I N E R I S

Les méthodes de mesure.

Monsieur COLLET

METHODES DE MESURE DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS A L'EMISSION

1. La Réglementation

1.1 L'arrêté du 1^{er} Mars 1993 relative aux installations classées

- Prévoit une mesure globale continue des COV (composés organiques à l'exclusion du méthane), si le débit massique horaire de COV dépasse 2 kg/h.

la valeur limite est de 150 mg.m⁻³ exprimée en équivalent méthane.

- Prévoit une mesure spécifique d'un certain nombre de composés spécifiques si le débit massique horaire dépasse 0,1 kg/h, la valeur limite de la concentration globale de l'ensemble des composés étant alors de 20 mg.m⁻³.
Contrôles périodiques

1.2 Le projet de directive CEE sur les solvants

- Prévoit une mesure spécifique d'un certain nombre de composés spécifiques avec mesure en continu si le débit massique horaire dépasse 0,1 kg/h, la valeur limite de la concentration globale de l'ensemble des composés étant alors de 20 mg.m⁻³.

2. La mesure en continu des COV

De nombreux appareils extractifs, associés à une ligne d'échantillonnage sont utilisés à l'émission pour obtenir des indices plus ou moins globaux des COV en continu.

2.1 La ligne d'échantillonnage

L'échantillon à analyser est prélevé dans la veine gazeuse et introduit dans l'analyseur après avoir subi un conditionnement destiné à éliminer les composés qui pourraient perturber son fonctionnement, notamment les poussières, la vapeur d'eau, les composés condensables.

L'ensemble de ces opérations doit être réalisé de manière à ne pas altérer la concentration en COV de l'effluent gazeux.

2.2 La mesure de l'indice COV par FID (Flame Ionization Detector)

La mesure de l'indice COV au moyen d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) est la plus utilisée en France et est largement reconnue au plan international puisqu'elle fait l'objet de différentes normes :

- en France, la NFX 43 301 homologuée en décembre 1991
- en Allemagne, la VDI 3481 Blatt 1 et Blatt 3
- aux Etats Unis, la procédure 25 A de l'EPA
- en préparation une norme CEN (1995)

Principe de détection

Les COV contiennent tous (à l'exception de CS_2) des liaisons carbone-hydrogène. Les molécules comportant ce genre de liaison subissent une ionisation lorsqu'elles sont introduites dans une flamme alimentée par un brûleur H_2/O_2 .

Si on dispose au dessus de cette flamme, une électrode polarisée de manière convenable, les ions sont collectés par cette électrode et leur décharge produit un courant proportionnel au nombre de liaisons C-H introduites dans la flamme (ou d'atomes de carbone associés à ces liaisons).

Caractéristiques

Le détecteur FID se caractérise par :

- une bonne sensibilité : limite de détection de l'ordre de $0,2 \text{ mg.m}^{-3}$,
- les composés non organiques ne sont pratiquement pas "vus" par le détecteur
- sélectivité médiocre pour les COV, ce détecteur n'étant pas capable de distinguer la nature des COV présents dans l'échantillon analysé,
- une gamme de mesure voisine de 10^4 .

Coefficients de réponse

Le détecteur FID est réputé sensible aux liaisons C-H, mais pratiquement l'importance du signal est fonction également des atomes voisins de l'atome de carbone considéré.

Il est donc possible d'estimer le coefficient de réponse des différents atomes de carbone, en fonction de la structure moléculaire du COV.

Le résultat obtenu est donc à considérer comme un indice relatif aux teneurs en composés organiques totaux et non comme une quantification rigoureuse de la teneur des effluents en différentes espèces organiques.

Calibrage

Le calibrage est réalisé par injection en tête de ligne de mélanges étalons dont la teneur en oxygène est voisine de celle de l'échantillon à analyser. Le propane qui a une réponse plus représentative de celle des alcanes sera utilisé de préférence.

2.3 Autres "indices" COV

"Indices" différents de l'indice FID

- méthane - non méthane
- indice PID
- indice IR

L'indice méthane - non méthane par FID

La réglementation exigeant la mesure en continu des composés volatils, à l'exception du méthane, certains constructeurs proposent des variantes permettant une mesure distincte du méthane et des autres composés organiques au moyen d'un dispositif (colonne chromatographique, four catalytique) placé en amont du détecteur FID.

Ces appareils réalisent des mesures séquentielles et sont relativement complexes.

L'indice PID (PhotoIonisation Detector)

Le détecteur à photoionisation utilise la propriété des molécules gazeuses de subir une ionisation lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement UV d'énergie suffisante (de l'ordre de 10 eV). On choisit la lampe en fonction du potentiel d'ionisation des composés que l'on souhaite mesurer.

La principale caractéristique d'un détecteur à photoionisation est sa très grande sensibilité pour les composés aromatiques.

Son utilisation pour les mesures à l'émission est envisageable, l'appareil pouvant fonctionner en température jusqu'à 200°C, ce qui devrait favoriser la stabilité et la reproductibilité des mesures.

Le détecteur PID n'a pas besoin d'une alimentation de gaz.

L'Absorption InfraRouge

Les liaisons CH et CH₂ absorbent le rayonnement infrarouge dans le domaine spectral 2800 - 3100 cm⁻¹, et on peut donc envisager de mesurer les COV par cette technique, au moyen d'appareils très voisins de ceux utilisés fréquemment pour les mesures de SO₂, NO, HCl à l'émission.

Cette méthode est très séduisante à priori mais :

- sa sensibilité inférieure à celle du FID rend actuellement son utilisation problématique pour les concentrations inférieures ou voisines de 20 mg.m⁻³.

- l'indice IR n'est pas directement lié à l'indice FID et nécessiterait pour être utilisable d'établir une nouvelle convention. Par ailleurs cet indice IR, peut varier en fonction du domaine spectral utilisé par l'appareil.

Cette technique est donc peu intéressante pour une détermination globale des COV.

3 Mesures de COV spécifiques en continu

L'utilisation de tels appareils en continu à l'émission est encore peu courante et s'avère difficile en raison :

- des opérations délicates d'adaptation au site (ce sont souvent des appareils de laboratoire),
- de calibrage (ce qui implique que l'on ait préalablement déterminé par des mesures ponctuelles ces composés)
- de maintenance (personnel qualifié).

De nouvelles techniques de détection permettent une mesure spécifique de composés, fonctionnant en continu, in situ: Spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) et Spectrométrie d'Absorption Optique Différentielle (DOAS) ou par extraction: Chromatographie de terrain et Spectrométrie de masse.

La Spectrométrie IR interférentielle à Transformée de Fourier (FTIR)

Cette technique met en jeu des spectres d'interférence des molécules qui sont considérés comme spécifiques.

Les appareils basés sur ce principe étaient à l'origine réservés au laboratoire, particulièrement en raison des moyens de calculs nécessaires à l'interprétation des résultats.

La montée en puissance des processeurs et leur miniaturisation a permis la mise au point d'appareils industriels transportables.

La Spectrométrie d'Absorption Optique Différentielle (DOAS)

Cette technique ne s'est véritablement développée qu'avec l'apparition des barrettes de photodiodes et des photomultiplicateurs associés à des miroirs à balayage rotatif.

L'émetteur de l'appareil envoie un spectre (lampe Xénon) qui est affecté par l'absorption spécifique des composés présents sur le chemin optique, qui obéit à la loi de Beer-Lambert.

Les ensembles FTIR ou DOAS, assez coûteux exigent qu'une étude spécifique à chaque site soit réalisée pour prendre en compte les interférences croisées. Leur utilisation à l'émission est récente et permet de répondre à la détermination de composés courants (SO₂, NO, NO₂, HCHO, benzène, toluène, xylène). Pour les autres composés une évaluation en laboratoire peut s'imposer.

4 La mesure ponctuelle des COV

4.1 Le prélèvement

Prélèvements spécifiques

Prélèvement par absorption

Sûrement la technique d'échantillonnage la mieux adaptée à l'émission. L'absorption permet par simple dissolution ou par réaction chimique dans un liquide absorbant de piéger sélectivement les composés à analyser.

Le choix de débits d'échantillonnage corrects permet d'atteindre des efficacités d'absorption largement supérieures à 90 %.

La sensibilité de la technique est inférieure à $1 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Prélèvements exhaustifs

Prélèvement cryogénique

Il consiste à piéger les composés organiques sur un lit de billes de verre puis de charbon actif, l'ensemble étant maintenu à -50°C environ.

L'efficacité d'un tel prélèvement est excellente, mais la technique est relativement lourde à mettre en œuvre.

La sensibilité est de l'ordre de $0,1$ à 1 mg.m^{-3} dans l'hypothèse d'une analyse directe des condensats par CG. Elle est nettement meilleure si l'on peut envisager une extraction des COV par solvants (1 à $10 \mu\text{g.m}^{-3}$).

Prélèvement sur support solide

L'intérêt de cette technique est de permettre un prélèvement d'un volume suffisamment grand pour adsorber une quantité suffisante des composés présents à faible concentration (attention de ne pas dépasser le volume de perçage des cartouches ou de prélever des quantités de produits tels que l'on sature le détecteur). Une grande partie des composés adsorbés étant analysée, la technique jouit d'une grande sensibilité ($<1 \mu\text{g.m}^{-3}$).

Le charbon actif est de loin l'adsorbant le plus utilisé avec une désorption par solvant ou une désorption thermique "flash".

La vapeur d'eau, dont une partie est fatalement piégée par l'adsorbant, peut être perturbatrice.

En cas de présence de condensats dans les émissions la méthode s'avère mal adaptée.

4.2 L'analyse

L'analyse des prélèvements est effectuée en laboratoire au moyen des techniques chromatographiques classiques: gaz ou liquide.

Nous venons de parler de détecteurs FID, NMO, PID. Il en existe d'autres (ECD, NPD, FPD,...) qui, associés à une colonne chromatographique vont permettre d'effectuer une mesure quantitative et qualitative de composés spécifiques. Chaque détecteur aura sa spécificité avec une sensibilité accrue pour telle ou telle famille de composés.