

# DETECTION ET MESURES



## La mesure des émissions de COV (1)

NDLR. — Exposé présenté à la journée d'études du CITEPA du 16 novembre 1993.

J. POULLEAU (\*)

### 1. Glossaire

De nombreux sigles d'origine française ou anglaise sont utilisés :

— L'indice d'hydrocarbures totaux IICT (TIIC en anglais), correspondant à l'indice de COV mesuré par FID (méthane inclus). Ce sigle tend à être abandonné au profit du sigle COVT exprimé en équivalent méthane (ppm ou  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), sigle impropre si l'on se réfère à la définition de la circulaire du 26 mars 1993, puisqu'on inclut dans ce cas le méthane dans l'indice.

— On parle de plus en plus de Carbone Organique Total (COT), voire de Carbone Total (CT). Ces sigles utilisés par analogie avec la pollution des eaux, ne sont guère utilisables, les méthodes de mesure utilisées n'étant pas à même de mesurer réellement le carbone organique total.

Le sigle COT n'est pas équivalent aux COVT et HCT car il s'exprime en  $\text{mg}$  de carbone/ $\text{m}^3$ .

— On parle enfin de composés non méthaniques (NMHC en anglais) ou de TGNMO (total gaseous non-methane organics) aux Etats-Unis, sigles qui correspondent à la définition des Composés Organiques de la circulaire du 26 mars 1993.

### 2. La réglementation

#### 2.1. L'arrêté du 1<sup>er</sup> mars 1993 et la circulaire du 26 mars 1993 relative aux installations classées

##### 2.1.1. Arrêté du 1<sup>er</sup> mars 1993

*Rejet total en composés organiques à l'exclusion du méthane*

Si le débit massique horaire dépasse 2 kg/h, la valeur limite de la concentration globale de l'ensemble des composés est de  $150 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

(\*) *Ineris.*

(1) *L'Ineris vient de publier un guide technique plus exhaustif sur les techniques de mesure et sur les procédés de réduction de ces composés.*

Dans le cas de l'utilisation d'une technique d'incinération pour l'élimination des composés organiques, la valeur limite est exprimée en carbone total et est ramenée à  $50 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

#### *Composés organiques visés à l'annexe III*

Si le débit massique dépasse 0,1 kg/h, la valeur limite de la concentration globale de l'ensemble des composés est de  $20 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

#### 2.1.2. Circulaire du 26 mars 1993

##### *Définition officielle des Composés Organiques*

*La circulaire du 26 mars 1993 relative aux rejets de toute nature des installations classées.*

##### *Art. 27 alinéa 7*

On entend par composés organiques, les substances organiques, à l'exclusion du méthane, contenant du carbone et de l'hydrogène auquel se substituent partiellement ou totalement d'autres atomes, et qui se trouvent à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions de fonctionnement de l'installation.

La vérification du respect des valeurs limites prescrites doit être réalisée sur la base de contrôles qualitatifs et quantitatifs des composés rejetés. Dans le cas où l'exploitant effectuerait une détermination globale, cette détermination devra être représentative des rejets et l'inspecteur des installations classées donnera son accord préalable sur la méthode retenue.

#### 2.1.3. Remarques et conclusion

Cette définition des composés organiques exclut le méthane qui ne réagit pas avec les oxydes d'azote et donc dans le processus de destruction de la couche d'ozone.

Le terme COV regroupe donc une extrême diversité de produits organiques, qui, dans les conditions de fonctionnement de l'installation, sont à l'état gazeux ou ont une tension de vapeur suffisante.

Ces composés correspondent de façon plus précise aux hydrocarbures saturés ou insaturés,

aux noyaux benzéniques, aux hydrocarbures chlorés, aux esters, cétones, alcools, amines...

Ceux-ci peuvent se trouver en mélange dans les effluents gazeux à caractériser. Leur mesure en continu est possible et aisée à travers la détermination d'un indice global, indice dont la valeur dépendra de la technique analytique choisie (indice, FID, ECD...). Une détermination qualitative et quantitative est également possible, bien que plus délicate à mettre au point, en semi-continu grâce aux techniques chromatographiques ou en continu par spectrométrie FTIR ou DOAS.

## 2.2. Le projet de directive CEE sur les solvants

L'industriel est tenu de mesurer en continu la concentration en chacun des composés organiques dans le cas où les rejets excèdent 0,1 kg/h.

## 3. La mesure en continu des COV

Il existe une grande variété d'appareils équipés de détecteurs permettant une mesure globale ou spécifique des COV.

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

D'autres appareils utilisant des détecteurs associés à des colonnes chromatographiques, permettent une mesure qualitative et quantitative de composés spécifiques en continu ou semi-continu mais leur utilisation sur site s'avère beaucoup plus difficile en raison des opérations délicates d'adaptation au site, de calibrage et de maintenance.

Il se pose des problèmes analogues avec les appareils de conception nouvelle, fonctionnant in situ par Spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (PTIR) ou Spectrométrie d'Absorption Optique Différentielle (DOAS).

Nous nous intéresserons dans ce chapitre aux principales caractéristiques et spécificité des détecteurs ou principes de mesure des matériels optiques.

### 3.1. Les indices COV

#### 3.1.1. 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).

L'indice global COV obtenu avec ce type d'appareil va résulter d'une combinaison linéaire où les variables sont les teneurs en composés spécifiques, affectées d'un coefficient qui n'est autre que le coefficient de réponse du composé pour l'appareil d'analyse choisi.

#### 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). Si le débit de gaz à analyser est introduit à débit constant dans la flamme, le courant est proportionnel à la concentration en « carbone organique » de ce gaz.

Le détecteur FID est largement utilisé dans les laboratoires de chromatographie en phase gazeuse. Il se caractérise par :

- une bonne sensibilité : limite de détection de l'ordre de  $0,2 \text{ mg.m}^{-3}$  ou inférieure,
- une très bonne sélectivité dans la mesure où les composés non organiques ne sont pratiquement pas « vus » par le détecteur, mais mauvaise, à contrario pour les COV, celui-ci n'étant pas capable de distinguer la nature des COV présents, dans l'échantillon analysé,
- une dynamique de réponse théorique dépassant  $10^6$ , mais souvent limitée pratiquement à  $10^4$  par l'électromètre chargé d'amplifier le courant produit par le détecteur.

#### Description

La figure 1 donne un exemple de schéma de fonctionnement d'un analyseur continu FID, qui comporte :

- un brûleur alimenté à sa base par un mélange d'hydrogène et du gaz à analyser,
- l'enceinte du brûleur, régulée en température, qui comporte latéralement l'arrivée du gaz comburant (très souvent de l'air),
- l'électrode conductrice, placée au-dessus de la flamme, et portée à un potentiel de l'ordre de la centaine de volts par rapport au corps du brûleur relié à la masse (la propreté de cette électrode doit être vérifiée périodiquement, afin d'éviter la formation de dépôts préjudiciables à la sensibilité de la mesure,
- la flamme air-hydrogène ayant une impédance très forte, des salissures sur l'isolant de l'électrode peuvent diminuer l'impédance de cet isolant et provoquer un courant de fuite donc une baisse du signal et éventuellement une perte de linéarité),

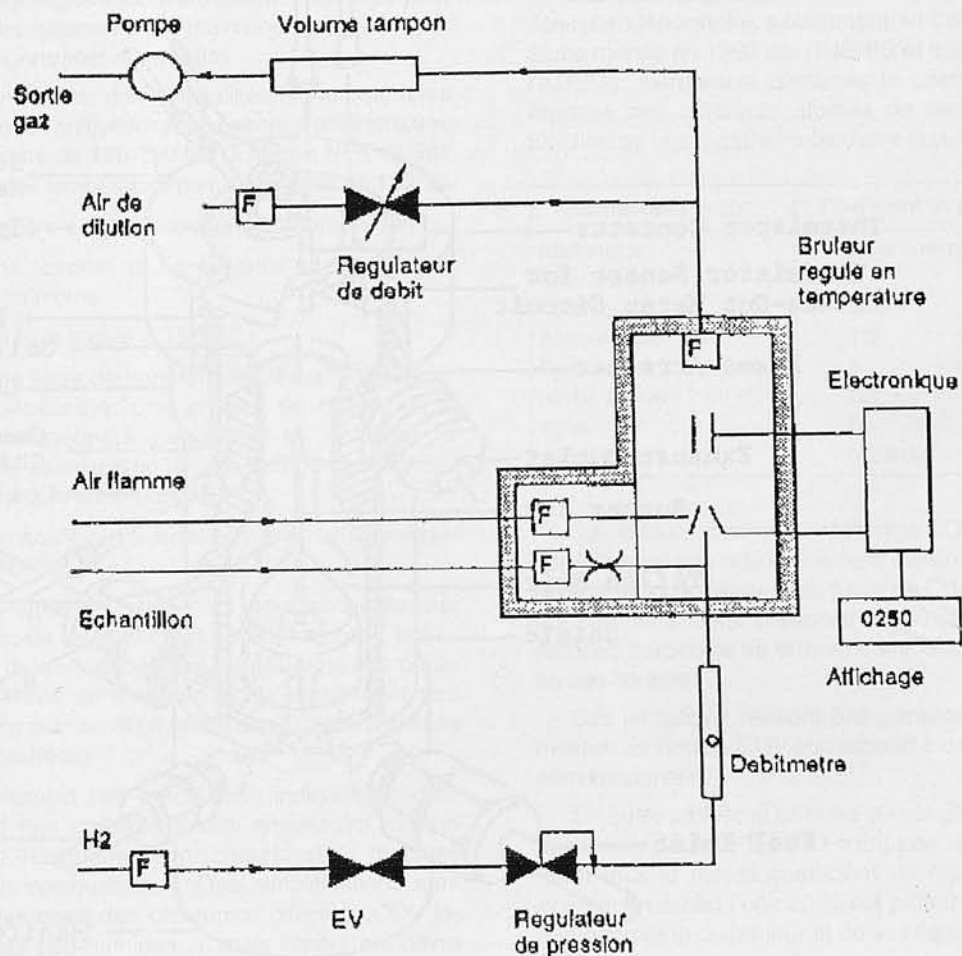


Figure 1.  
Principes d'un analyseur d'hydrocarbures totaux.

- l'électromètre (amplificateur du courant de décharge des ions),
- l'évacuation des gaz brûlés, assurée par une pompe après dilution de l'air frais, pour éviter la condensation d'eau.

S'ajoutent aux organes précités, un dispositif d'allumage de la flamme (souvent quartz piézo-électriques) et un dispositif de sécurité coupant automatiquement l'arrivée d'hydrogène en cas d'extinction de flamme.

#### Mise en œuvre

Par rapport à l'usage classique du FID en chromatographie dans lequel il y a une succession de pics séparés par un retour à la ligne de base, l'utilisation en mesure continue nécessite une grande stabilité du zéro et de la sensibilité, qui ne devraient pas évoluer significativement sur des périodes de l'ordre de la centaine d'heures ou plus.

Le calibrage est réalisé par injection de mélanges gazeux pour étalonnage, avec les précautions d'usages suivantes :

- nécessité d'injecter les mélanges étalons dans les mêmes conditions de débit-pression que l'effluent à analyser.

Nota : Comme la réponse de l'appareil dépend directement du débit de gaz à analyser, mais également du ratio  $H_2/O_2$  dans la flamme, il est absolument indispensable de disposer d'une bonne régulation du débit de gaz alimentant le détecteur, régulation qui doit permettre de s'affranchir dans une large mesure des fluctuations de pression de l'échantillon à analyser (cas de conduits ou cheminées qui peuvent être sous pression ou dépression).

Les débits gazeux étant faibles (de l'ordre du litre/heure pour l'échantillon et l'hydrogène, de l'ordre de 20 l/h pour l'air comburant), la stabilité des débits est généralement assurée par des capillaires métalliques calibrés, avec régulation des pressions différentielles.

- Injecter les mélanges étalons en tête de ligne d'échantillonnage, ce qui permet de contrôler la totalité du circuit (détection de fuites, phénomènes de pollution des lignes...).

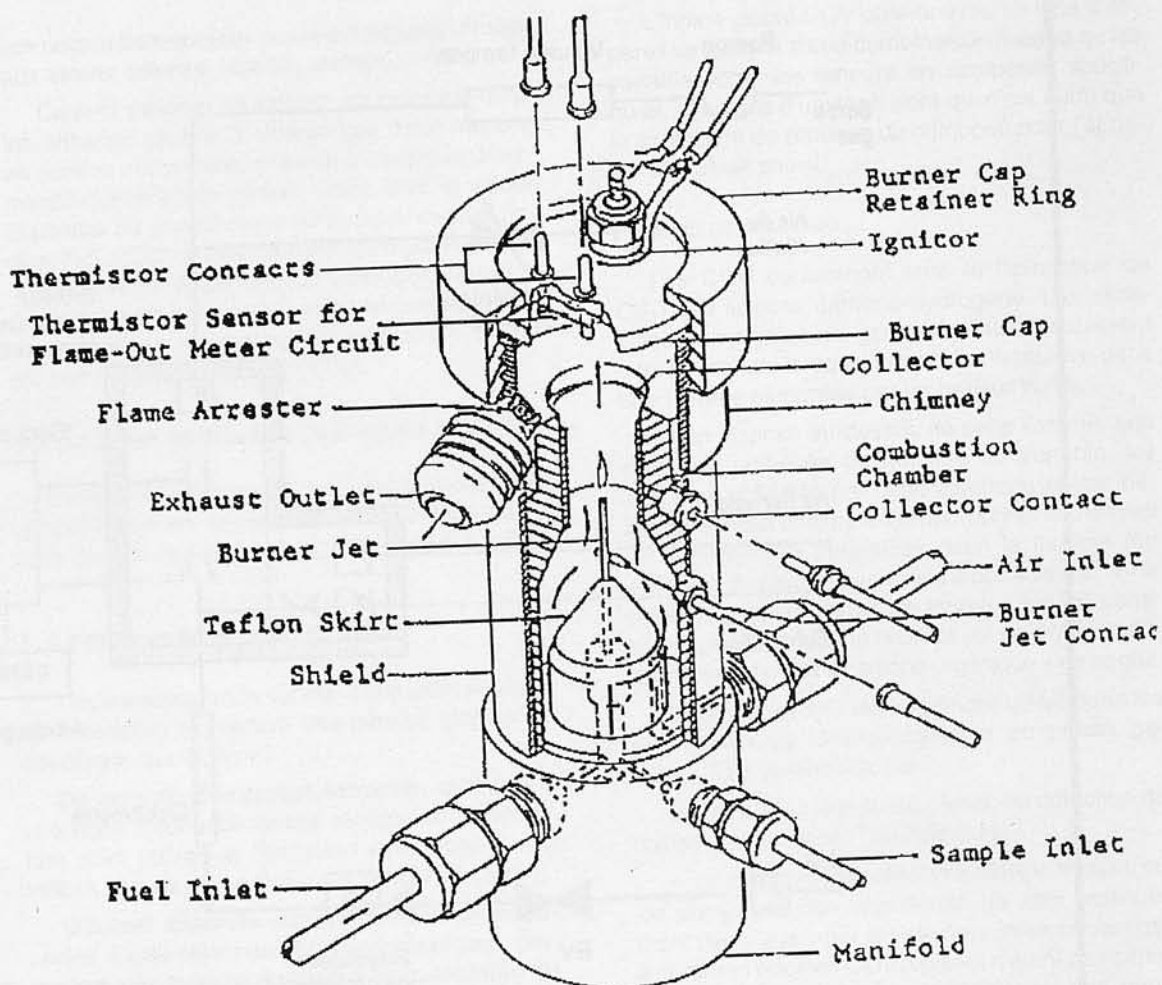


Figure 2.  
Coupe d'un brûleur FID.

– Utiliser des mélanges étalons (y compris le gaz de zéro) dont la teneur en oxygène est voisine de celle de l'échantillon à analyser. Utiliser de l'air reconstitué exempt de COV.

Nota : En effet la sensibilité de l'appareil varie en fonction du ratio  $H_2/O_2$  dans la flamme et peut entraîner des difficultés de mesure si la teneur en oxygène du gaz à analyser varie. Certains constructeurs préconisent, pour limiter cette influence, l'utilisation de mélanges  $H_2/He$  ou  $H_2/N_2$  (40 %/60 %) en remplacement d' $H_2$ .

– Utiliser de préférence le propane pour le calibrage, le coefficient de réponse étant égal au nombre de carbone. Avec le méthane, le coefficient peut être supérieur à 1.

#### Ligne d'échantillonnage

L'échantillon à analyser est prélevé dans le conduit de gaz résiduaire et introduit dans l'analyseur après avoir subi un conditionnement destiné à éliminer les composés – notamment les poussières – qui pourraient perturber le fonctionnement.

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

Une filtration en tête de ligne de prélèvement est pratiquement indispensable pour éviter un encrassement des lignes de transfert et de l'analyseur : elle ne fait pas double emploi avec les filtres dont sont généralement munis les analyseurs, filtres qui sont à considérer comme des organes de protection ultime.

Dans les faits, il est rare que l'on ait la certitude qu'un effluent gazeux ne contienne ni COV soluble dans l'eau, ni COV « lourds » et, l'on est donc généralement conduit à maintenir dans toute la ligne d'échantillonnage une température suffisante pour éviter les pertes en ligne. Un nettoyage adapté des lignes de prélèvement peut s'avérer indispensable pour l'obtention d'un zéro correct et la mesure de faibles concentrations. Les COV « lourds » pouvant être partiellement absorbés sur les particules, la température de filtration ou du point le plus froid de la ligne de prélèvement, aura une influence sur les équilibres solides-gaz, et va donc concourir à la définition de l'indice COV.

Pratiquement, pour diminuer les risques d'encrassement des lignes de transfert et de l'analyseur, le mieux est de concevoir l'installation de manière à ce que le point froid soit le filtre placé en

tête de ligne (point facile à démonter et à nettoyer), les autres organes étant maintenus à une température légèrement supérieure.

Les matériels commercialisés (lignes, pompes chauffées et analyseurs permettent d'atteindre une température de 170-180 °C, la norme NFX 43 301 prescrit une température conventionnelle de 150 °C.

La ligne d'échantillonnage comprendra donc :

- une canne de prélèvement chauffée à 160 °C au moins,

- un filtre régulé à 150 °C,

- une ligne de transfert régulée à 170-180 °C et, si nécessaire, une pompe de circulation à même température permettant de diminuer le temps de balayage de la ligne (temps de réponse, phénomène d'adsorption),

- un analyseur avec enceinte du brûleur régulé à 170-180 °C.

Une attention particulière sera accordée aux points froids souvent créés par les raccords, et à la qualité du matériau filtrant utilisé (certaines qualités de filtres en fibres de verre contiennent des liants organiques et émettent des COV lorsqu'elles sont chauffées).

Le respect des précautions indiquées ci-dessus est tout particulièrement nécessaire lorsque les gaz résiduels sont chauds et/ou humides (gaz de combustion...). Des simplifications sont possibles dans des cas moins difficiles (COV légers, gaz peu humides...), mais l'opérateur devra mentionner les conditions retenues pour l'échantillonnage.

#### Coefficients de réponse

L'indice global obtenu va résulter d'une combinaison linéaire où les variables sont les teneurs en composés spécifiques, affectées d'un coefficient qui n'est autre que le coefficient de réponse du composé pour l'appareil d'analyse choisi.

Le détecteur FID est réputé sensible aux liaisons C-H et par extension aux « carbones organiques ». Mais pratiquement l'importance du signal est fonction également des atomes voisins de l'atome de carbone considéré.

Par exemple, le sulfure de carbone CS<sub>2</sub> ne comporte pas de liaison C-H et n'est pratiquement pas détecté en FID alors qu'il est considéré comme un composé organique ; l'aldéhyde formique HCHO n'est pas détecté non plus car les carbones engagés dans une liaison aldéhyde ou cétone ne sont pas vus en FID.

Il s'agit là des seuls produits organiques non détectés par la méthode. Mais de nombreux autres produits sont détectés avec une sensibilité inférieure à celle qui est attendue, compte tenu de leur teneur en carbone, en particulier ceux qui contiennent de l'oxygène.

Quelques règles générales étayées par des essais en laboratoire, notamment au cours d'une étude menée en 1992 par l'INERIS et financée par l'ADEME, permettent d'estimer le coefficient de réponse des différents atomes de carbone, en fonction de la structure moléculaire du COV :

Nature de la liaison	Coefficient de réponse
Aliphatique	1 par convention
Aromatique	1
Oléfinique	0,95
Acétylénique	1,3
Carbonyle	0
Nitrile, amine	0,3
Ether	0
Alcool	0,2 à 0,6

Ces valeurs montrent que l'indice COV mesuré par FID n'est pas rigoureusement identique au carbone organique. Par exemple l'acétone CH<sub>3</sub>-CO-CH<sub>3</sub> qui comporte deux carbones aliphatiques et un carbone carbonyle va être vu comme 2 carbones au lieu de trois.

Ces limitations ne sont pas gênantes dans la mesure où l'indice COV correspond à une mesure conventionnelle.

Un autre problème se pose qui est gênant dans la mesure où tous les FID n'ont pas rigoureusement tous le même coefficient de réponse. Cet écart qui n'excède pas 20 % est probablement dû à la géométrie du brûleur et de ses réglages.

#### Expression des résultats

L'indice COV a longtemps été exprimé en « ppm équivalent méthane ».

L'utilisation d'unités volumiques peut cependant entraîner de grandes confusions : le propane qui contient trois fois plus de carbone qu'un mélange de méthane de même titre volumique, donnera un indice sensiblement trois fois plus élevé.

L'utilisation des unités massiques se généralise, dans la réglementation comme dans la pratique.

Un gaz à  $\alpha$  ppm d'équivalent propane aura conventionnellement une teneur de  $3 \alpha$  ppm d'équivalent propane. En unités massiques, sa concentration sera :

$$44 \alpha / 22,4 = 1,96 \alpha \text{ mg propane/m}^3$$

$$\text{ou } 3 \alpha / 16 / 22,4 = 2,15 \alpha \text{ mg méthane/m}^3$$

$$\text{ou } 3 \alpha / 12 / 22,4 = 2,15 \alpha \text{ mg organique/m}^3$$

Il y a donc lieu de faire attention aux unités utilisées.

#### 3.1.2. 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 placé en amont du détecteur FID :

- colonne chromatographique avec détection du méthane, dont le temps de rétention est très faible, puis des autres COV après rétrobalayage (backflush) de la colonne,

- four catalytique permettant de brûler tous les COV à l'exception du méthane, plus stable thermiquement.

Ces appareils réalisent des mesures séquentielles et sont relativement complexes avec des vannes multivoies.

### 3.1.3. L'indice PID (Photolonisation 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 ; celui-ci doit être inférieur ou égal au niveau d'énergie de la lampe.

La principale caractéristique d'un détecteur à photoionisation est sa très grande sensibilité. Le détecteur est souvent utilisé pour la surveillance d'atmosphères en hygiène du travail où on obtient pour les composés organiques une limite de détection de quelques ppb. L'appareil est utilisé avec un ordre croissant de sensibilité pour le H<sub>2</sub>S, disulfides, mercaptans, amines, benzène, hexène, hexane HAP. 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.

### 3.1.4. L'Absorption InfraRouge

Les liaisons CH et CH<sub>2</sub> absorbent le rayonnement infrarouge dans le domaine spectral 2800-3100 cm<sup>-1</sup>, 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 SO<sub>2</sub>, NO, HCl à l'émission, et en s'affranchissant de la nécessité d'une alimentation en hydrogène comme cela est le cas avec un détecteur FID.

Cette méthode est très séduisante a priori, bien que sa sensibilité inférieure à celle du FID rende actuellement son utilisation problématique pour les concentrations inférieures ou voisines de 20 mg.m<sup>-3</sup>.

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

### 3.2. Mesures de COV spécifiques

- Certains détecteurs ne sont utilisés que couplés à une colonne chromatographique, ce qui permet une séparation des composés mais ne

permet pas une mesure en continu. Ces appareils ne sont cependant guère utilisés à l'émission et nous manquons d'informations sur leur capacité à fonctionner de manière durable et automatique dans ces conditions.

Nous décrivons également dans ce paragraphe de nouvelles techniques de détections optiques permettant une mesure spécifique de composés en continu (FTIR ou DOAS). Ces techniques n'en sont qu'à un stade expérimental à l'émission.

#### 3.2.1. La technique ECD/GC (Electron Capture Detector)

Le détecteur ECD est sélectif puisqu'il est sensible aux composés qui ont une haute affinité électronique. Ce détecteur contient un élément radioactif qui ionise le gaz porteur (azote ou méthane-argon) afin de produire un nuage d'électrons. Ce nuage d'électrons est échantillonné avec une électrode collectrice. La dynamique de mesure, de l'ordre de 10<sup>4</sup> est obtenue en faisant varier le débit d'échantillonnage en fonction de la demande en électrons, donc de la concentration en composés électronégatifs dans le détecteur.

Ce détecteur est utilisé pour sa spécificité de détection des pesticides, hydrocarbures chlorés, PCB, esters. Il est extrêmement sensible (1/10 picogramme) ce qui impose de porter une attention toute particulière à la contamination du détecteur.

#### 3.2.2. La technique NPD/GC (Nitrogen Phosphorus Detector)

Ce détecteur est un FID modifié avec une source constituée par un sel alcalin tel le rubidium entre la flamme et l'électrode collectrice.

La source est chauffée électriquement et maintenue à un potentiel négatif par rapport à l'électrode collectrice. Un courant d'hydrogène est utilisé pour alimenter la flamme. Un plasma est formé autour de la source. Le sel alcalin agit comme un catalyseur qui ionise sélectivement certains composés azotés et phosphorés sur le plasma. De cette façon un courant ionique est créé.

Ce détecteur est utilisé spécifiquement pour les composés azotés pour lesquels il atteint une sensibilité du nanogramme. La réponse pour les composés phosphorés est dix fois plus grande qu'avec les composés azotés.

#### 3.2.3. La technique HECD/GC (Hall Electrolysis Conductivity Detector)

Ce détecteur est utilisé pour les composés halogénés, soufrés ou azotés. Il est composé d'un réacteur, d'une cellule à conductivité électrolytique, d'un système d'électrolyte. Le détecteur opère une conversion des radicaux en HX, SO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> respectivement qui sont entraînés dans une électrolyte dont ils changent la conductivité.

Les composés halogénés et azotés sont détectés en utilisant de l'hydrogène comme gaz de réaction, les composés soufrés en utilisant de l'air.

La sensibilité est inférieure au nanogramme et la sélectivité très grande.

Cet appareil demande une maintenance pour le remplacement de l'électrolyte, des tubes de réaction...

### 3.2.4. La technique FPD/GC (Flame Photometry Detector)

Le détecteur à photométrie de flamme utilise les propriétés qu'ont certains produits organiques d'émettre des radiations lumineuses lors de leur combustion dans une flamme réductrice air-hydrogène. Cette technique est largement utilisée à l'air ambiant pour la mesure de composés soufrés ( $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $COS$ ,  $CH_3SH$ ,  $SO_2$ ).

Cette technique a été utilisée pour les mesures à l'émission en modifiant la longueur de la colonne chromatographique, avec un seuil de détection de l'ordre de quelques ppb. Pour l'émission on est amené à diluer l'effluent grâce à un orifice calibré.

### 3.2.5. L'absorption infrarouge

Les détecteurs par absorption IR les plus utilisés sont des cellules photosensibles ou photoacoustiques.

En raison des problèmes, liés à la matrice, des gaz à analyser avec notamment la présence de fortes concentrations en  $H_2O$  et  $CO_2$  ainsi que  $SO_2$ ,  $NO...$ , la sélectivité de la méthode n'est pas suffisante et doit être améliorée :

- en appliquant la technique de corrélation par filtres gazeux, le faisceau passant alors alternativement à travers la cellule de mesure de référence contenant le gaz à mesurer,
- en déterminant la matrice des interférences croisées.

Cette sélectivité peut s'améliorer davantage si l'on est en mesure de réaliser un traitement de spectre élaboré avec une analyse spectrale fine. Cela n'est possible qu'avec des moyens de calcul performants :

### 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.

Dans ce procédé, le monochromateur (filtre optique à bande passante plus ou moins étroite) est remplacé par un interféromètre par lequel le faisceau lumineux est divisé en deux trajets avant d'être recombinaison de façon à faire apparaître une différence de phase et donc un interférogramme. La transformée de Fourier va permettre une reconstitution du spectre à partir de l'interférogramme.

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)

Ce type d'appareil s'est développé avec l'apparition des barrettes de photodiodes ou des photomultiplicateurs associés à des réseaux tournants.

Tableau I.  
Caractéristiques de détecteurs chromatographiques vis-à-vis des COV (source : Instruments for Environmental Monitoring).

Detector	Type	Classification <sup>1</sup>	Use	Sensitivity <sup>2</sup>	Specificity	Complexity <sup>3</sup>
Flame ionization	GC	Universal	Hydrocarbons	Nanogram	None	2
Photoionization	GC	Universal/ Selective	Aromatics	High picogram	Low	1
Electron capture	GC	Selective	Pesticides, PCBs <sup>2</sup> chlorinated hydrocarbons, phthalate esters	Picogram	Variable	2
Nitrogen-phosphorus	GC	Specific	Nitrogen-containing compounds	High picogram	High	3
Hall detector	GC	Specific	Halogen-containing compounds	High picogram	High	3
Mass spectrometer	GC	Specific	All volatile compounds	Nanogram	High	4
Absorbance	HPLC	Selective	Polynuclear aromatics	Nanogram	Variable <sup>4</sup>	1
Fluorescence	HPLC	Selective	Polynuclear aromatics	High picogram	Variable	2
Electrochemical	HPLC	Selective	Benzidines	High picogram	Variable	3

1. Universal, response is approximately the same for all compounds ; selective response is greater for certain compounds ; specific, response is specific for compounds that contains a given element.

2. Quantity of material that can normally be detected in a typical analysis.

3. Complexity : 1, requires few adjustments and little maintenance ; 2, requires several adjustments ; 3, requires several adjustments and routine maintenance ; 4, requires numerous adjustments and routine maintenance by a skilled operator.

4. Specificity depends upon the nature of the compounds present.

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.

Pour étudier correctement l'absorption des espèces gazeuses à partir des spectres d'atténuation atmosphériques, la composante à bande large propre à la diffusion est éliminée en travaillant sur un spectre différentiel. Ce spectre est obtenu par division du spectre initial par ce même spectre « lissé ».

L'appareil est en mesure de travailler dans l'UV, Visible et IR selon les composés recherchés.

Les ensembles FTIR ou DOAS, assez coûteux (1 MF) exigent qu'une étude spécifique à chaque site soit réalisée pour prendre en compte les inter-

férences croisées. Leur utilisation à l'émission est récente et permet de répondre à la détermination de composés courants ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HCHO}$ , benzène, toluène, xylène). Pour les autres composés une évaluation en laboratoire peut s'imposer.

### 3.2.6. L'Absorption Ultraviolette

Cette technique est largement utilisée avec la chromatographie liquide haute performance (HPLC)

Deux types de détecteurs UV sont utilisés : ceux utilisant une longueur d'onde fixe et ceux utilisant des longueurs d'onde variable ou un domaine spectral.

Les deux types utilisent le principe connu de la photométrie, qui implique une absorption de la lumière par certains composés organiques ou non.

Le flux absorbé par l'échantillon est directement proportionnel à la concentration du composé dans la solution.

Les détecteurs à longueur d'onde fixe utilisent communément les lampes à vapeur de mercure

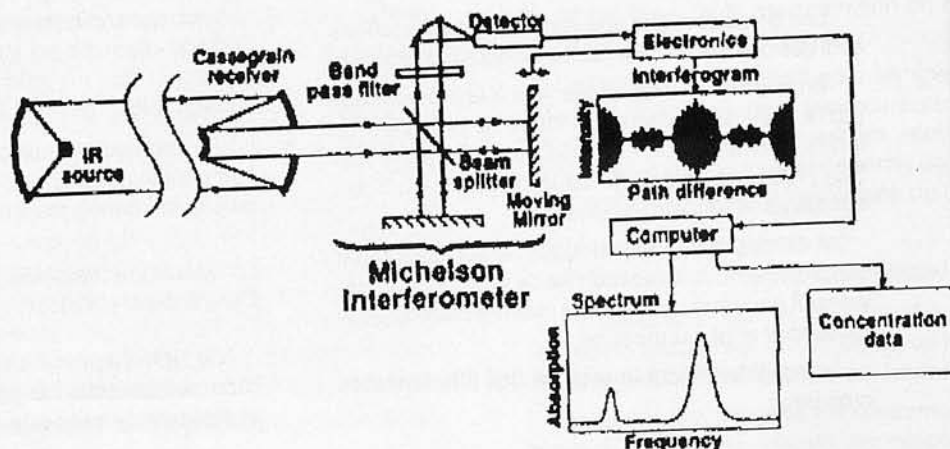


Figure 3.  
Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre FTIR.

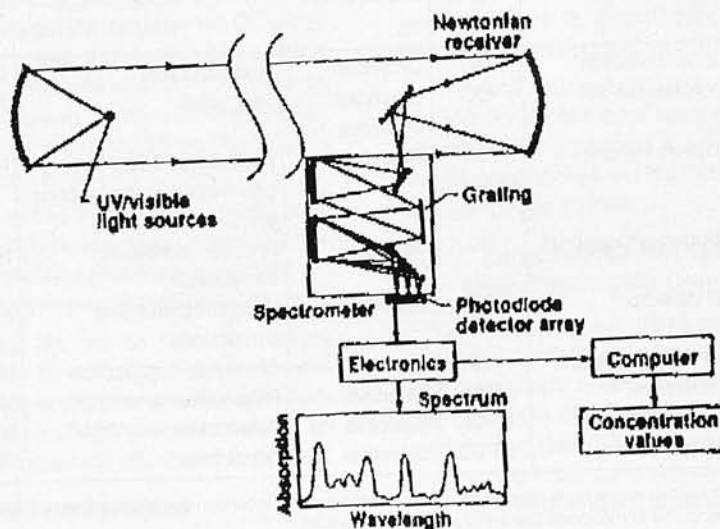


Figure 4.  
Schéma de principe de fonctionnement d'un spiromètre DOAS.



Tableau II.  
Liste des fabricants d'analyseurs.

Fournisseur	Correspondant	Adresse	CP	Ville	Téléphone	Analyse	Constructeur
Arelco	Champion	2, avenue Ernest Renan	94120	Fontenay-sous-Bois	43 94 06 09	SM	V&F
Autochim	Hernaut P.	55, rue de l'Aubépine	92160	Antony	40 96 11 22	PI ; CG-PI ; IF ; IR	HNU
Beckman instruments		52-54, chemin des Bourdons	93220	Gagny	43 81 40 40	IF	Beckman
BEFIC	Butin E.	18, rue de Villeneuve - SILIC 515	54523	Rungis cedex	48 37 25 16	PI ; CG-PI	Photovac inc.
Bio-Rad	Sombrun S.	94-96, rue Victor Hugo	94200	Ivry-sur-Seine	49 60 68 34	IR-tf	Bio-Rad
Bran Luebbe		ZI Le Chêne Sorcier BP 61	78340	Les Clayes-sous-Bois	30 55 04 04	IR	Bran Luebbe
Bruel et Kjaer	André F.	46, rue du Champoreux, BP 33	91541	Mennecy cedex	64 57 20 10	IR-pa	Bruel et Kjaer
Chrompack	Grenotton J.-P.	ZA Courtabœuf, 5, rue de la Terre de Feu, BP 20	91941	Les Ulis cedex	69 07 36 52	CG-IF	Chrompack
Comsatec						IF ; tR	Environmental Tectonics corp.
Cosma	Barbat R.	Chemin de la Sablière	91430	Igny	69 41 03 90	IF ; tR	Cosma
Cosmic	Varon A.	Chemin du Trou Selé ZI	78350	Les Loges-en-Josais	42 24 07 98	IR-tf	Bomem Canada Hartmann & Braun
Diteco		42, 1 <sup>re</sup> avenue, ZI d'Estoublans	13127	Vitrolles		IR-cfg	Diteco
Emission SA	Moulene D.	111, boulevard Robespierre	78300	Poissy	39 79 34 57	IF ; tR-cfg	Dani ; Emission SA
Fisons instruments	Mounier L.	85, rue Aristide Briand	94110	Arcueil	47 40 48 40	SM	VG instruments
Horiba		rue L. et A. Lumière Technoparc	01630	Saint-Genis-Pouilly	30 42 27 63	IR	Horiba
Icare	Miraglia H.	ZI de St Mitre BP 45	13672	Aubagne	42 18 06 00	IR-efg	Icare
IMPEA	Carre D.	121, rue de l'Evêché	13002	Marseille	91 90 73 05	IF	Carlo Erba
Leybold SA		ZA Courtabœuf, 7, avenue du Québec, BP 42	91942	Les Ulis	69 07 54 00	IR	Leybold Heraeus
MAIR	Ferry G.	121, Grande Rue	92318	Sèvres cedex	45 07 13 13	IR	Infrared Industries inc.
Maihak France		5 bis, route de Saint-Leu	95360	Montmagny	34 17 77 05	IF ; IR	J. ULM ; Maihak
Manesmann H & B	Philippe G.	Tour Les Mercuriales, 40, rue Jean Jaurès	93176	Bagnolet cedex	43 62 13 15	IF ; IF-cfg	Mannesmann H & B
Megatec	Munch J.-C.	ZI de la Bonde, 2, rue du Buisson aux Fraises	91300	Massy	60 13 97 77	IF ; Pt	Thermo Environnement Instruments Inc.
MSA France		13, rue de Guvernone	95310	Saint-Ouen-L'Aumône		IF ; IR	Mine Safety Appliance
Nicolet	Cauchoix G.	15, av. J. d'Alembert, ZI de Pissaloup	78192	Trappes	30 66 33 30	IR-tf	Nicolet
Panametrics sa	Levéque P.	11, rue du Renard	92250	La Garenne-Colombes	47 82 42 81	IF ; IR	Compur ; Foxbopro
Philips IC		105, rue de Paris, BP 62	93002	Bobigny cedex	47 82 42 84		
Pillard						IF ; IR-cfg ; CG-IF	Analysis Automation Limited
Polymetron Sieger		14, rue du Ballon	93160	Noisy-le-Grand		IR	Telsec Process Analysers
Rosemount	Barde Ph.	1, place des Etats-Unis	94578	Rungis	46 87 26 12	IR	Binos
Seres	Bœuf B.	ZI Aix les Milles, rue Albert-Einstein, BP 67000	13763	Aix-en-Provence cedex	342 24 49 10	IF	Seres
Servomex	Cadoret R.	8, rue Proudhon, BP 50	93212	La Plaine-Saint-Denis	48 20 83 22	IF	API
Siemens	Broudieu	39/47, boulevard d'Ornano	93527	Saint-Denis	49 22 43 23	IF ; IR	Siemens
Steacma						Cond.	H. Wosthoff GMBH
Teachment	de Vaulx C.	20, quai de la Marne	75019	Paris	42 00 11 05	IR-cfg ; Pt ; CG-Pt	Bodenseewerke ; Cavendish
TBT		Orly Fret 748	94398	Orly aérogare cedex		IF	Gowmac

Signification des symboles :

CG : chromatographie en phase gazeuse ; COND : conductimétrie ; IF : ionisation de flamme ; IR : infra-rouge ; PI : photo-ionisation ; SM : spectrométrie de masse ; cfg : corrélation avec filtre gazeux ; pa : photoacoustique ; tf : transformée de Fourier.

qui ont une raie d'émission primaire à 250 nm. Ils sont utilisés pour les composés aromatiques, notamment les hydrocarbures aromatiques polycycliques.

Les détecteurs à longueurs d'ondes variables utilisent une lampe à large spectre et permettent une meilleure sélectivité et une sensibilité accrue pour d'autres composés.

La technique de détection par fluorescence UV permet une meilleure sélectivité et parfois une plus grande sensibilité (mesure de la lumière émise par les composés).

#### 4. La mesure ponctuelle des COV

L'appareil de mesure en continu ou semi-continu permettant la mesure qualitative et quantitative des composés spécifiques de l'effluent gazeux que l'on souhaite caractériser, ne peut être choisi qu'après une détermination préalable de ces composés par une méthode ponctuelle.

##### 4.1. Prélèvement en ampoule ou sac

Ce type de prélèvement est surtout réservé aux composés légers (hydrocarbures de C1 à C5), présents en quantité suffisante.

En effet l'introduction directe en CG de la phase gazeuse est limitée à un volume de l'ordre de 100 à 500  $\mu\text{l}$  et on ne peut donc espérer détecter ainsi des COV dont la concentration est inférieure à 10  $\text{mg.m}^{-3}$ .

Cette technique simple à mettre en œuvre n'est qu'une technique de dégrossissage du problème à traiter. De plus, il convient de s'assurer que les composés n'évoluent pas dans l'ampoule entre le prélèvement et l'analyse (surtout s'il y a présence de condensats).

##### 4.2. 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  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  environ.

Les composés organiques sont récupérés ultérieurement par distillation par paroi froide. L'efficacité d'un tel prélèvement est excellente, mais la technique est relativement lourde à mettre en œuvre et l'analyse que requiert la caractérisation de plusieurs phases : gazeuse, organique, aqueuse.

La sensibilité est de l'ordre de 0,1 à 1  $\text{mg.m}^{-3}$  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  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ).

##### 4.3. Prélèvement sur charbon actif et désorption par solvant

La méthode est largement utilisée et bénéficie d'une large expérience dans le domaine d'atmosphères de travail (exemple : travaux du NIOSH et de l'INRS), elle est mal adaptée à l'émission (présence de condensats).

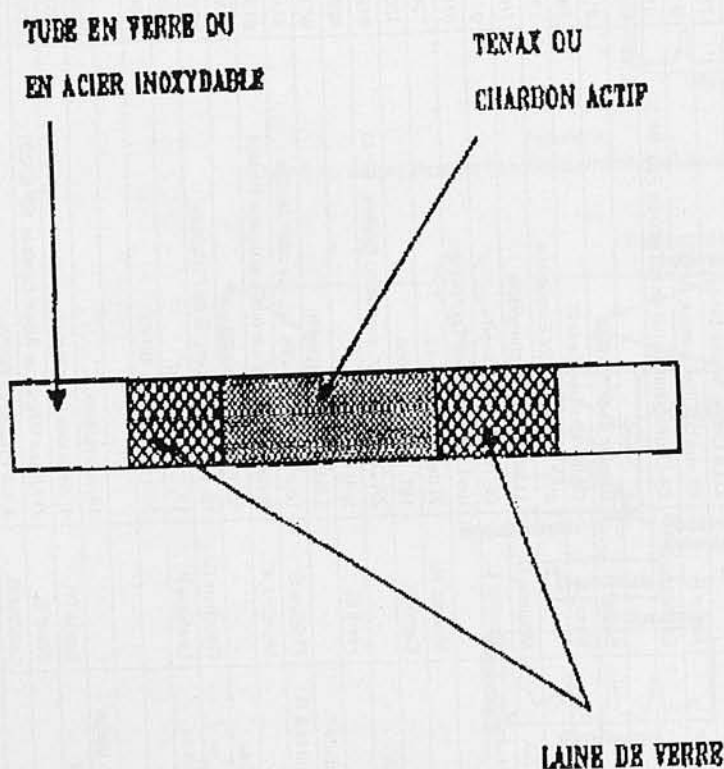


Figure 5.  
Cartouche avec adsorbant solide.

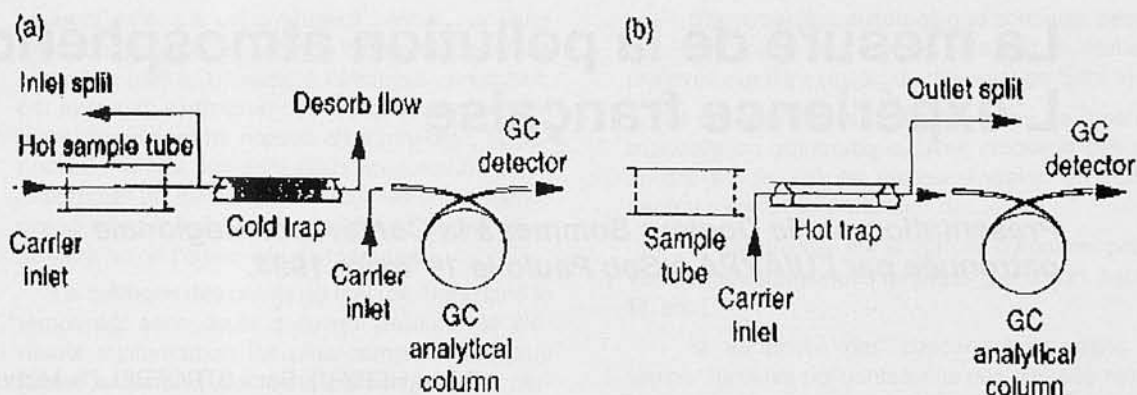


Figure 6.  
Désorption « Purge and Trap ».

La désorption par  $CS_2$  est usuelle mais pas universelle. De nombreuses variantes ont été mises au point pour différents composés.

Une identification par spectrométrie de masse demande à ce qu'un autre solvant que  $CS_2$  soit utilisé.

#### 4.4. Prélèvement sur adsorbant et désorption « flash » - Technique « Purge and Trap »

Le prélèvement est réalisé sur un adsorbant (tenax, carbotrap, carbosieve...) qui est ensuite désorbé par une brutale variation de température (désorption thermique « flash »). Cette technique est facile à mettre en œuvre et se prête bien à l'analyse de grandes séries.

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 ( $> 1 \mu g \cdot m^{-3}$ ).

Cette technique n'est donc applicable que si l'on peut maîtriser correctement les quantités fixées, en prélevant un volume de gaz adapté au domaine de concentration des polluants. Dans l'ignorance de ces concentrations, il faut réaliser au moins deux prélèvements de volume très différents.

Cette technique possède également deux limitations :

- l'adsorbant doit être efficace lors du prélèvement, mais doit également relâcher les polluants très vite lors du chauffage. Il y a donc un optimum assez étroit entre ces deux contraintes, optimum qui n'est évidemment pas le même pour tous les polluants. C'est la raison pour laquelle la tendance actuelle est de réaliser la désorption thermique de façon plus progressive dans un piège auxiliaire maintenu à très basse température (appareil Chrompack), qui peut, par chauffage, relarguer les polluants beaucoup plus rapidement qu'un adsorbant classique ;

- la vapeur d'eau, dont une partie est fatalement piégée par l'adsorbant, est très perturbatrice en CG-SM. C'est certainement la raison du relatif succès du Tenax, qui n'est pas le meilleur adsorbant mais qui est très hydrophobe.

#### Bibliographie

- Industrial air pollution engineering. McGraw Hill Pub - Co, 1980.
- INERIS. Etude de différentes techniques utilisables pour la surveillance en continu des rejets atmosphériques de COV, avril 1992, R. Perret.
- US EPA. Sampling and analysis protocole for organics, EPA method n° 680, 8270, 0030, 5040.

#### Annexe

##### Légendes des sigles

PID	: Photolionisation Detector
ECD/GC	: Electron Capture Detector
NPD/GC	: Nitrogen Phosphorers Detector
HECD/GC	: Hall Electrolytic Conductivity Detector
FPD/GC	: Flame Photometry Detector
FTIR	: Spectométrie Infra-Rouge Interférentielle à Transformée de Fourier
DOAS	: Spectrométrie d'Absorption Optique Différentielle
HPLC	: Chromatographie Liquide Haute Performance
HCT	: Hydrocarbures Totaux
COT	: Carbone Organique Total
CT	: Carbone Total
NMHC	: Composés Organiques Non Méthaniques
TGNMO	: Total Gazeous Non Methane Organics
COV	: Composé Organique Volatil
FID	: Flame Ionization Detector