



# Etude des performances des systèmes de mesurage automatiques AMS et des méthodes de référence SRM Principales conclusions

VLE : Valeur Limite d'Emission  
SRM : Standard Reference Method  
AMS : Automated Measuring System  
P-AMS : AMS portable, conforme à la SRM

# La réglementation et la normalisation ont l'objectif commun de garantir la qualité des mesures fournies par les AMS

La norme NF EN 14181 “Emissions de sources fixes - Assurance Qualité des systèmes de mesurage automatiques “ est mise en oeuvre en Europe pour s’assurer que :

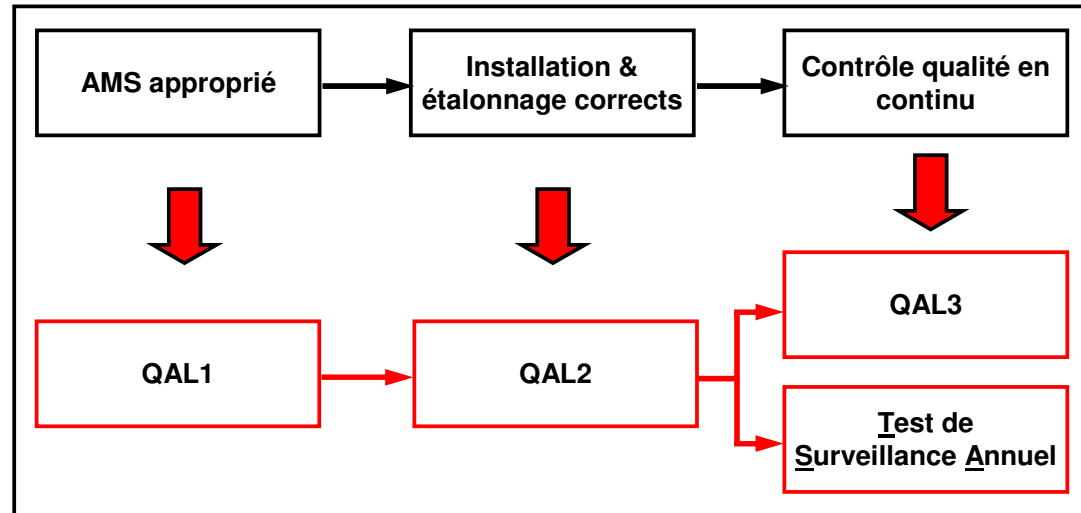
- 1) Les (AMS) installés pour contrôler les émissions sont correctement mis en oeuvre pour les Grandes Installations de Combustion et les Incinérateurs
- 2) Et sont capables d’atteindre les exigences d’incertitude définies par la législation, notamment l’IED mais aussi la législation française, les BREFs .

Par exemple, pour l’incinération et les GIC, la directive sur les émissions industrielles (IED) a fixé des objectifs d’incertitude au niveau de la valeur limite journalière.

Tableau 1: Incertitude élargie maximale à la VLEj

Composé	U max
CO	10 %
NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub>	20 %
Poussières, COVT	30 %
COVT	30 %
HCl, HF	40 %

# La NF EN 14181 “Emissions de sources fixes – Assurance Qualité des systèmes de mesurage automatiques”



**QAL 1 :** choix et vérification de la conformité du matériel d'analyse automatique, en termes d'incertitude au niveau de la VLE, pour le site choisi à partir des caractéristiques déterminées lors de l'évaluation du matériel (UBA, MCERTS etc.)

→ il s'agit d'une étape préalable à l'installation de l'AMS

**QAL 2 :** validation du bon fonctionnement et étalonnage des AMS par comparaison avec les méthodes de référence.

**QAL 3 :** contrôle de dérive de l' AMS par injection de matériaux de référence

**AST :** test de surveillance annuel – vérification du bon fonctionnement de l'AMS, de la validité de la droite d'étalonnage et test de variabilité.

# QAL 1 : une vérification de la pertinence de l'AMS

## Exigences pour l'exploitant

- Choisir un AMS certifié :
  - caractéristiques de performance conformes à la norme NF EN 15267-3,
  - niveau d'incertitude respectant le seuil requis par la réglementation, dans les conditions du site,

Note : les normes NF EN 15267-3 et NF EN 14181 demandent en fait :

**$Uc_{AMS} < 75\% Uc_{requis}$  au niveau de la VLEj**

  - ⇒ pour prendre en compte la contribution liée aux paramètres périphériques lors de la conversion sur gaz sec, à O<sub>2</sub> de référence et aux conditions normales de T et P
  - ⇒ et celle d'une éventuelle hétérogénéité de concentration sur la section de mesurage
- Dérogation à cette exigence pour AMS déjà installés non certifiés pour lesquels l'autorité peut décider que l'AMS peut être maintenu s'il satisfait aux contrôles QAL2, QAL3, AST »

## Pour vérifier la conformité d'un AMS ou d'une SRM\*, l'approche de calcul par « budget d'incertitude » est requise

Cette approche calcule l'incertitude élargie d'un dispositif de mesurage à un niveau de concentration défini, à partir de ses caractéristiques de performance\*\*

\* SRM : standard reference method – méthode de référence normalisée appliquée par les organismes de contrôle

\*\*déterminées par un organisme indépendant du constructeur, selon l'EN 15267-3 (AMS) ou l'EN 15267-4 (P-AMS conformes à la SRM)

Caractéristique de performance	Symbole	Incertitude type $u_i$
	$C_i$	$u_i$
Concentration mesurée par l'analyseur	$C_{sig}$	$u_{sig}$
Répétabilité	$C_r$	$u_r = s_r$
Ecart de linéarité	$C_{lin}$	$u_{lin}$
Dérive de zéro	$C_{d,z}$	$u_{d,z}$
Dérive de sensibilité	$C_{d,s}$	$u_{d,s}$
Influence de la matrice (interference)	$C_i$	$u_i$
Influence de la temperature	$C_t$	$u_t$
Influence de la pression atmospherique	$C_{ap}$	$u_{ap}$
Influence de la pression	$C_p$	$u_p$
Influence du debit d'échantillonnage	$C_q$	$u_q$
Influence de la tension d'alimentation	$C_v$	$u_v$
Ajustage (gaz pour étalonnage)	$C_{ajust}$	$u_{ajust}$

Incertitude-type combinée :

$$u_c(C_{polluant}) = \sqrt{\sum_{i=1}^N u_i^2}$$

Incertitude élargie :

$$U(C_{polluant}) = 2 \cdot u_c(C_{polluant})$$

# Exemple de budget d'incertitude pour un système de mesurage automatique (AMS ou SRM)

Système de mesure automatique "AMS"

Paragraphe 8.5 Quantification de l'impact des caractéristiques métrologiques sélectionnées sous forme d'incertitudes types partielles			
Caractéristique métrologique	Équation	Incertitude partielle	Valeur de l'incertitude partielle $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Non-linéarité (défaut d'ajustement)	(8)	$u_{nl}$	$1 \times \frac{0,005 \times 400}{\sqrt{3}} = 1,2$
Dépendance vis-à-vis de la température ambiante	(8)/(14)	$u_{temp}$	$ -0,4  \times \frac{15}{\sqrt{3}} = 3,5$
Sélectivité CO <sup>a</sup>	(7)/(14)	$u_{CO}$	$\left  \frac{-0,8}{30} \right  \times \sqrt{\frac{30^2 + (30 \times 0) + 0^2}{3}} = 0,5$
Sélectivité H <sub>2</sub> S <sup>a</sup>	(7)/(14)	$u_{H_2S}$	$\left  \frac{+1,4}{30} \right  \times \sqrt{\frac{30^2 + (30 \times 0) + 0^2}{3}} = 0,8$
Sélectivité NO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	(8)/(14)	$u_{NO_2}$	$\left  \frac{+4,6}{200} \right  \times \frac{200}{\sqrt{3}} = 2,7$
Sélectivité CH <sub>4</sub> <sup>a</sup>	(8)/(15)	$u_{CH_4}$	$\left  \frac{\pm 1,0}{2,0} \right  \times \frac{1}{3} \sqrt{2^2 + (2 \times 1,2) + 1,2^2} = 0,5$
Sélectivité CO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	(7)/(14)	$u_{CO_2}$	$\left  \frac{-2,3}{1000} \right  \times \sqrt{\frac{1000^2 + (1000 \times 600) + 600^2}{3}} = 1,9$
Sélectivité humidité <sup>b</sup>	(7)/(14)	$u_{H_2O}$	$\left  \frac{-14}{90} \right  \times \sqrt{\frac{90^2 + (90 \times 30) + 30^2}{3}} = 9,7$
Transmission (perte) dans la ligne de prélèvement	(8)/(14)	$u_{loss}$	$1 \times \frac{0,01 \times 400}{\sqrt{3}} = 2,3$
Écart-type de reproductibilité	(7)	$u_R$	$1 \times 12$
Incertitude du gaz d'étalonnage	(8)/(14)	$u_{cal}$	$1 \times \frac{0,03 \times 400}{\sqrt{3}} = 6,9$

<sup>a</sup> Incertitude cumulée avec effet positif ( $u_{H_2S} + u_{NO_2} + u_{CH_4}$ ) supérieure à celle ayant l'effet négatif ( $u_{CO} + u_{CO_2} + u_{CH_4}$ ).  
<sup>b</sup> L'apparition d'une interférence due à l'humidité est considérée comme non corrélée aux interférences des polluants (voir 8.5.6).

Cumul des incertitudes types (propagation)

Paragraphe 8.6 Estimation de l'incertitude composée (à 400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )  
 Application de l'équation (16):  

$$u_c = \sqrt{1,2^2 + 12^2 + 3,5^2 + (0,8 + 2,7 + 0,5)^2 + 9,7^2 + 6,9^2 + 2,3^2} \mu\text{g}/\text{m}^3 = 17,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Paragraphe 8.7 Estimation de l'incertitude élargie (à 400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )  
 Application de l'équation (17) à partir des valeurs relatives:  

$$\frac{U_c}{c_{test}} = \frac{2 \times 17,9}{400} = 0,089 = 8,9 \%$$

Test QAL1

Paragraphe 8.8 Évaluation de la conformité avec la qualité de mesure requise  
 Application de l'équation (18) à partir des valeurs relatives:  

$$\frac{U_c}{c_{test}} < \frac{U_{req}}{c_{test}} = 0,15 = 15 \%$$
  
 Exigence satisfaite.

Identification des sources d'incertitudes

Calcul des incertitudes types à la VLE

## Comparaison entre exigences requises par l'IED pour les AMS et celles requises pour les SRM par les méthodes normalisées

$U_{SRM} \ll U_{max\ AMS}$  ? **NON, en general**

→ Situation inconfortable pour étalonner les AMS par comparaison avec les SRM selon l'EN 14181.

	$U_{max\ IED}$	$U_{max\ AMS}$ (= 0,75 $U_{max\ IED}$ ; préconisation de EN 15267 pour conformité QAL1)	$U_{SRM}$ (exigence issue de la méthode de mesurage normalisée SRM)
CO	10%	7,5%	6% (EN 15058)
SO <sub>2</sub>	20%	15%	20% (EN 14791)
NO <sub>x</sub>	20%	15%	10% (EN 14792)
Poussières TSP	30%	22,5%	20% (EN 13284-1)
COVT, CH <sub>4</sub>	30%	22,5%	15% (XP X 43-554)
HF, NH <sub>3</sub> (France)	40%	30%	-
HCl	40%	30%	30% (EN 1911)
Vapeur d'eau	-	-	20% (EN 14790)
O <sub>2</sub>	-	-	6% (EN 14789)

## L'incertitude estimée par budget d'incertitude est-elle réaliste?

Cette approche donne une estimation de l'incertitude liée à un ensemble de mesurage et est particulièrement utile pour voir les paramètres d'influence qui impactent la qualité du résultat.

**Mais remarquons que certains facteurs d'influence ne sont pas pris en compte dans cette approche par budget d'incertitude :**

- L'incertitude liée à la mise en œuvre de l'AMS ou la SRM sur site (quel est l'impact si je change d'AMS ou de labo de contrôle ?),
- Le dispositif d'acquisition des données,
- Pour les méthodes manuelles : l'ensemble de l'incertitude d'analyse

Cette question est abordée par l'ISO 14956 « évaluation de la pertinence d'une procédure de mesure par comparaison avec une incertitude de mesure requise » qui préconise (cf. chapitre 9), avant d'accepter finalement les caractéristiques de performance d'un système de mesurage qui passe avec succès les exigences d'incertitude de la réglementation (AMS) ou de la SRM, de tester la méthode dans les conditions de site réel dans des exercices interlaboratoires.

**L'approche interlaboratoires, utilisée lors de la validation d'une norme européenne n'est pas toujours possible** pour des problèmes de coûts (car nécessité d'impliquer plusieurs équipes et plusieurs installations pour réaliser des mesurages à différents niveaux de concentration).

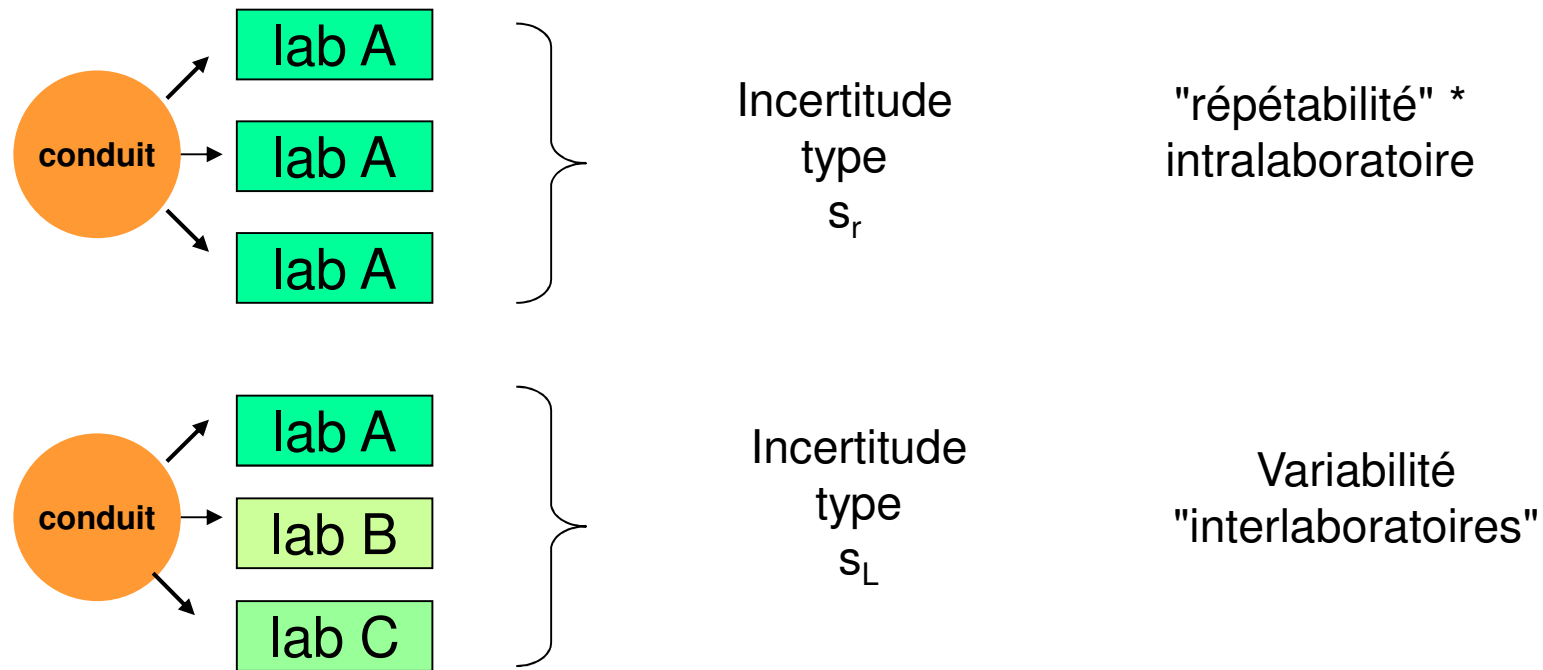
Les bancs d'essais générant des effluents réels sont des outils performants pour organiser des Comparaisons InterLaboratoires (CIL), mais tous les polluants ne peuvent être générés.



## Processus d'estimation de l'incertitude à travers la détermination de la répétabilité et reproductibilité des méthodes normalisées lors des Comparaisons Inter-Laboratoires (CIL)

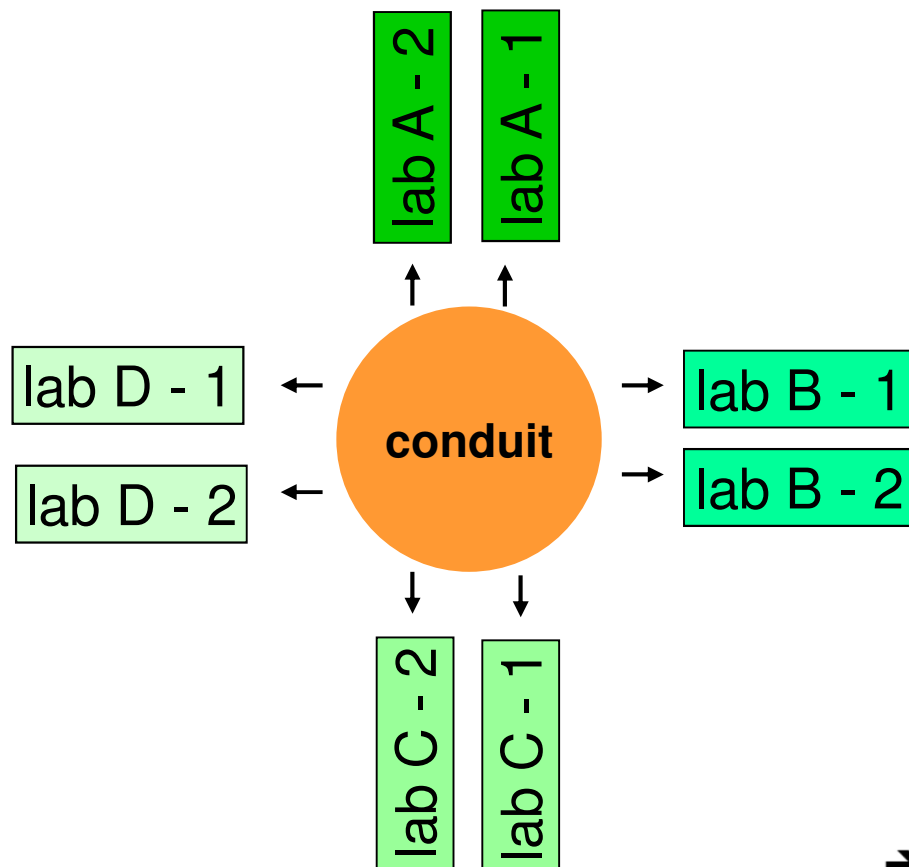
L'approche terrain conduit à déterminer la fidélité de la méthode caractérisée par un écart-type ou un intervalle de confiance de répétabilité et de reproductibilité.

⇒ voir ISO 5725-2 et NF X 43-331



\* à l'émission, la concentration émise variant dans le temps, on détermine la répétabilité en réalisant plusieurs mesurages simultanément

## Configuration adoptée pour la validation des méthodes normalisées européennes par des Comparaisons InterLaboratoires (méthode systématiquement utilisée au CEN TC 264)



→ Variance de reproductibilité

$$s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$$

→ estimation de l'incertitude de mesure

$$U = 2 s_R$$

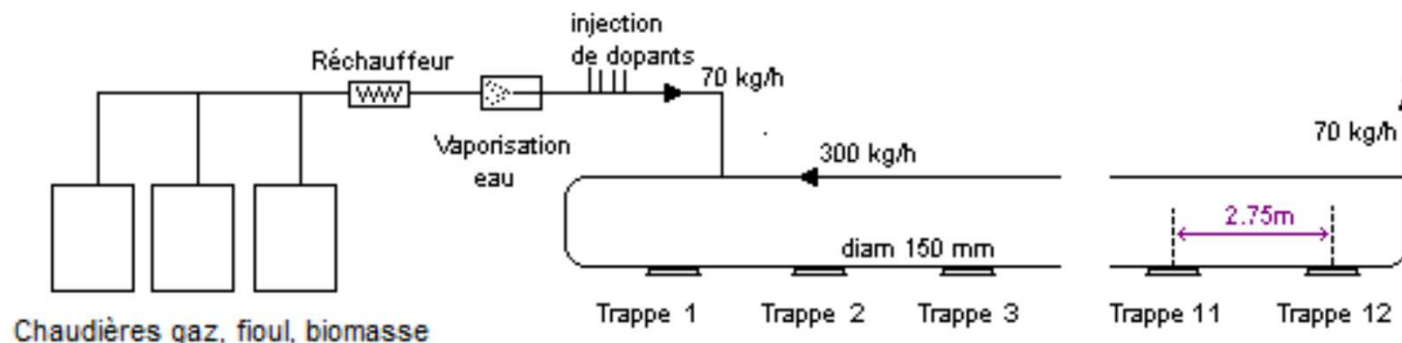
# Résultats de CIL sur banc INERIS + qq résultats de CIL CEN sur installations industrielles



**Remarque** : les résultats des CIL INERIS et CIL CEN sont très cohérents pour la plupart des composés.

# Estimation de l'incertitude réelle de mesurage des SRM à partir d'essais de comparaisons InterLaboratoires (CIL) pour des laboratoires accrédités

**Banc d'essais INERIS** : Les comparaisons sont réalisées sur des matrices de gaz réelles



**Schéma du banc de mesure à l'émission**

Le banc est conçu pour générer des effluents gazeux de composition identique pour chacune des 12 trappes d'échantillonnage. Avant leur introduction dans la boucle, les gaz issus d'une combustion dans une des trois chaudières alimentées au gaz, fioul léger ou en biomasse peuvent être, si nécessaire, chauffés, humidifiés et enrichis par certains polluants injectés grâce à un système de génération de gaz avec régulateurs de débit-masse (CO, NO, SO<sub>2</sub>, HCl, COV, etc.) ou liquide (COV spécifique), pour simuler des matrices de gaz très semblables à ceux d'installations industrielles, de combustion de combustibles ou d'incinération de déchets.

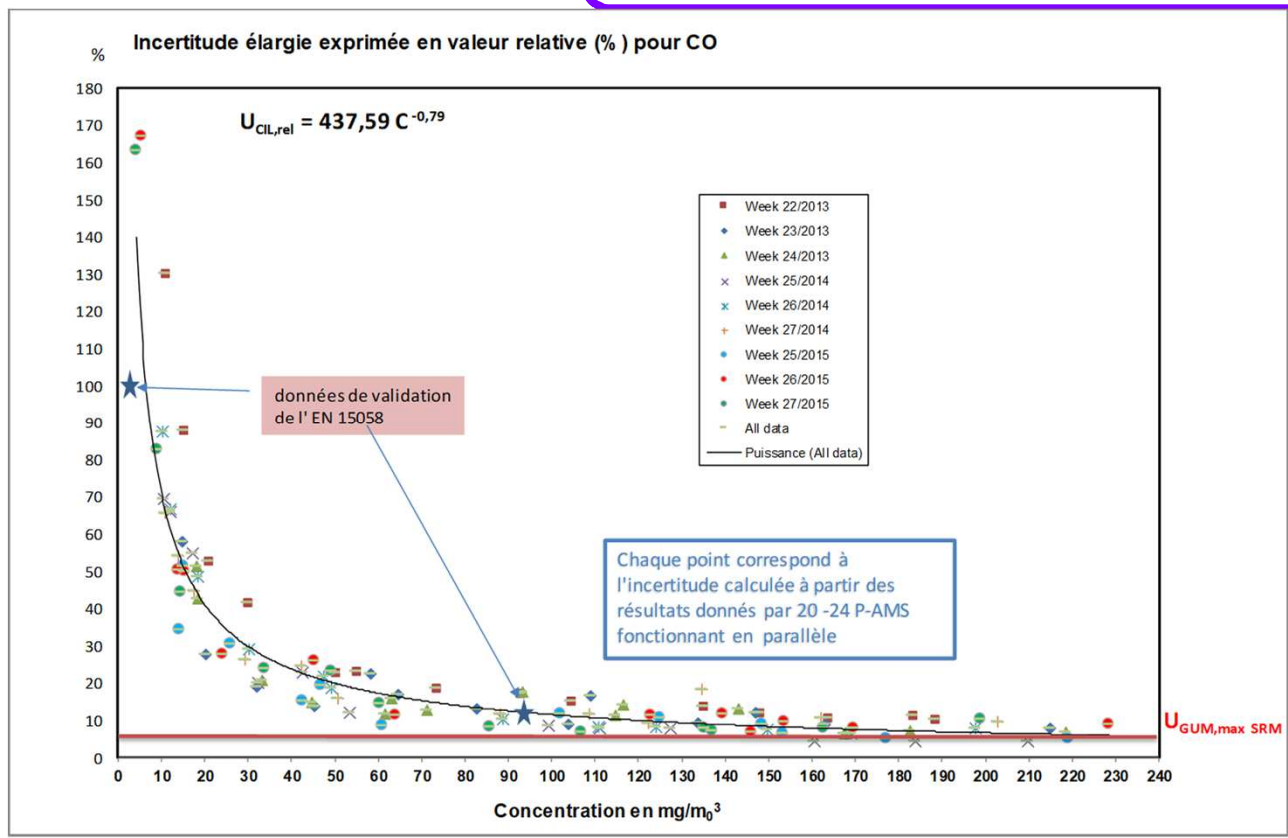
Les niveaux de concentration générés sont contrôlés par un analyseur approprié. Les gaz générés entrent dans une boucle inerte où circule un débit de 400 kg/h. Cette boucle est maintenue en température par traçage électrique. Le diamètre intérieur du conduit est de 150 mm.



### L'incertitude relative croit quand la concentration décroit:

- Exigence de l'EN 15058 à la VLE
- En pratique  $U_{SRM}$

$U_{thSRM} < 6\%$  (conformité testée avec budget d'incertitude)  
10-22% à 50 mg/m<sup>3</sup> (estimée par CIL)  
75% - 100% à 10 mg/m<sup>3</sup> (estimée par CIL)



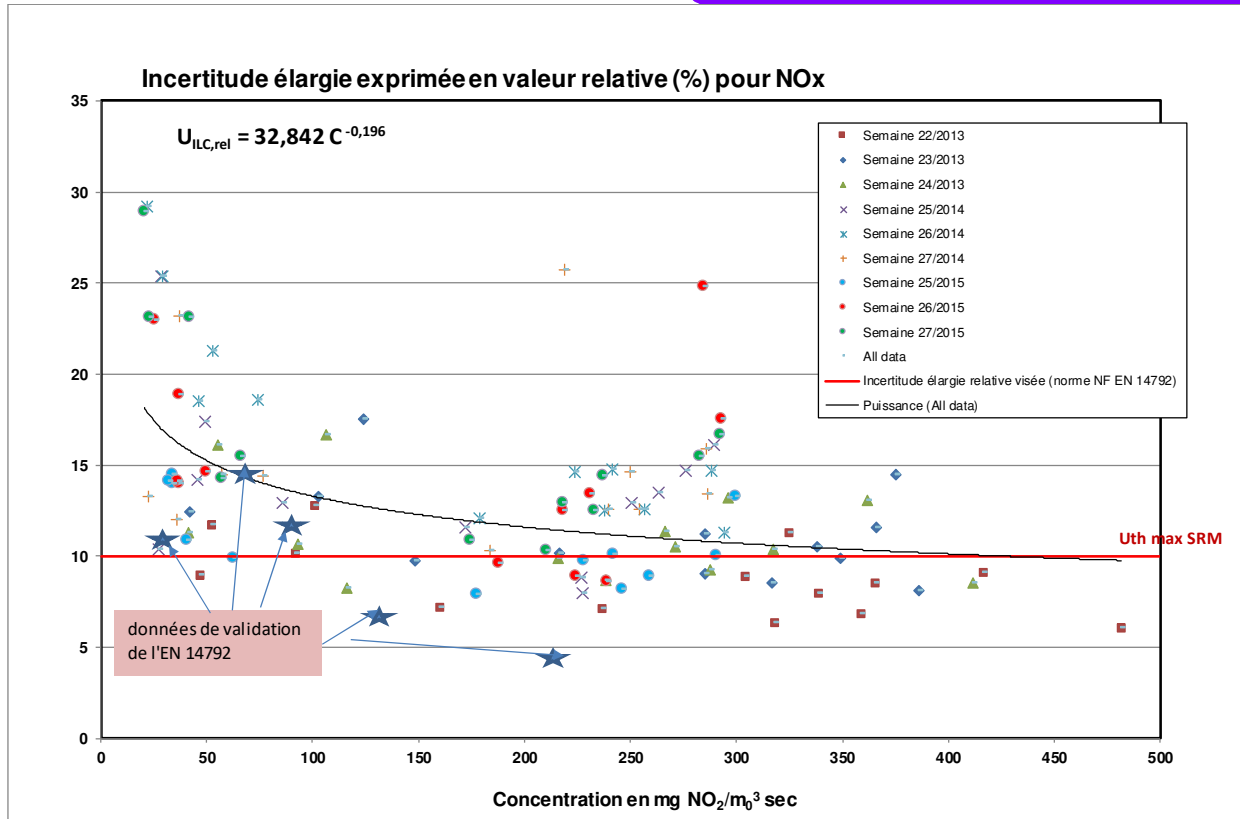
- ➔ L'incertitude relative croit fortement quand la concentration diminue
- ➔ Il est nécessaire d'adapter l'exigence d'incertitude au niveau de chaque VLE

# NOx

## L'incertitude relative croit quand la concentration diminue:

- Exigence de l'EN 14792 à la VLE
- En pratique  $U_{thSRM}$

$U_{thSRM} < 10\%$  (conformité testée avec budget d'incertitude)  
10-15% at 100 mg/m<sup>3</sup> (estimée par CIL)  
11% - 21% at 50 mg/m<sup>3</sup> (estimée par CIL)



Remarque : les données des CIL INERIS sont assez variables et plus élevées que celles issues de la norme EN 14792 en raison d'un ratio NO<sub>2</sub>/NOx variable d'un essai à l'autre et pouvant atteindre plus de 20 %. Pour la validation de la norme EN 14792 le ratio NO<sub>2</sub>/NOx ne dépassait pas 5 %.

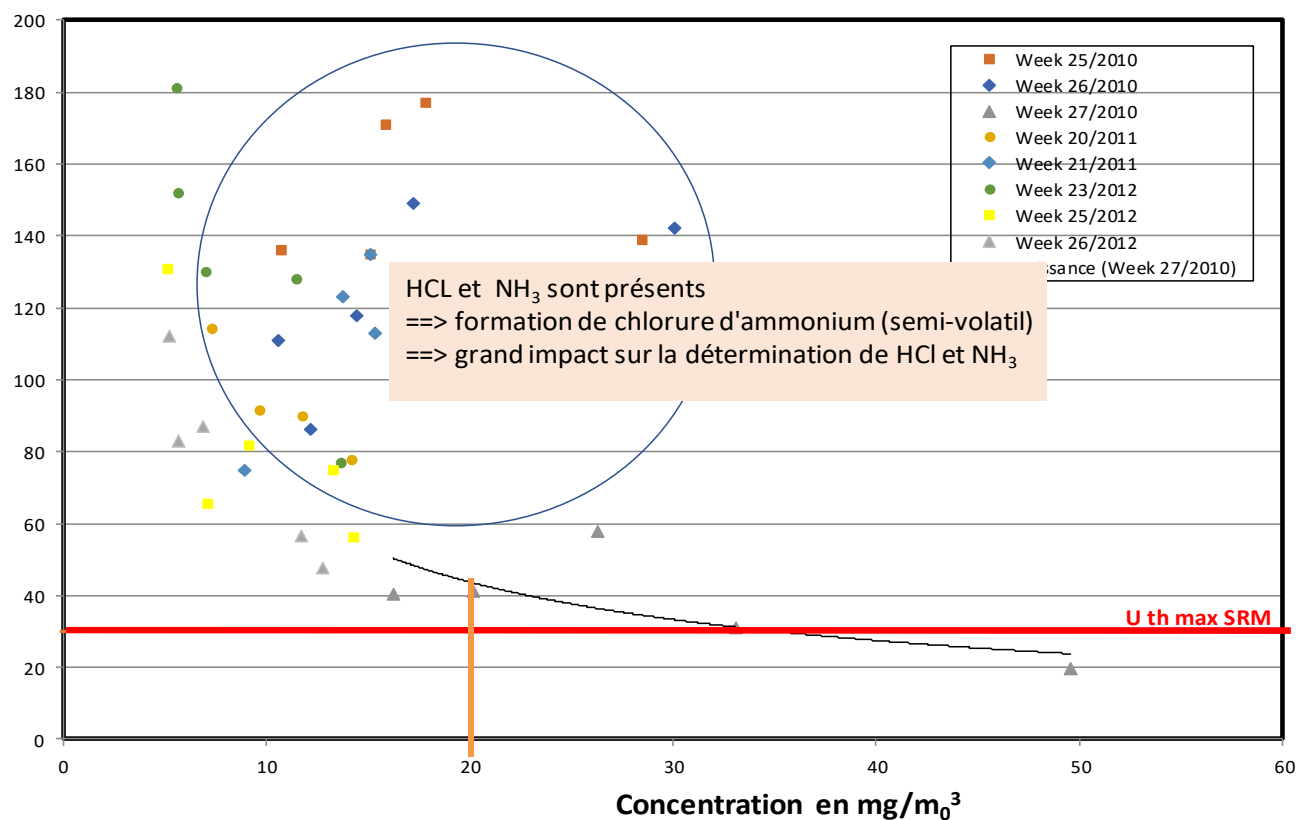
# HCl

**L'incertitude relative augmente fortement quand NH3 est présent :**

- Exigence de l'EN 1911 à la VLE
- En pratique  $U_{thSRM}$

$U_{thSRM} < 30\%$  (conformité testée avec budget d'incertitude)  
45% à 20 mg/m<sup>3</sup> qd HCl seul (courbe noire)  
50% - 180% à 5 - 20 mg/m<sup>3</sup> qd NH<sub>3</sub> est présent

**Incertitude élargie exprimée en valeur relative (%) pour HCl**

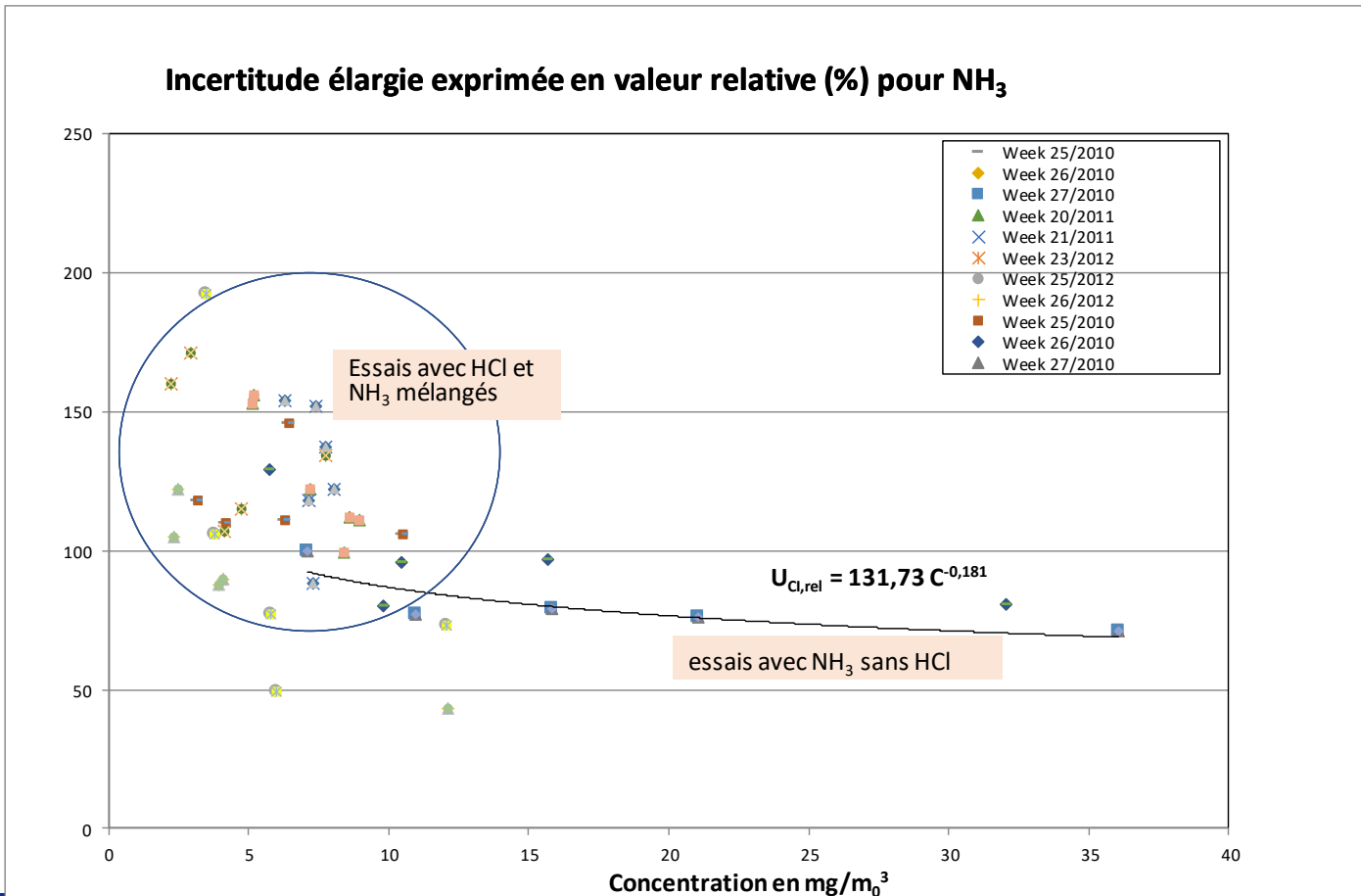




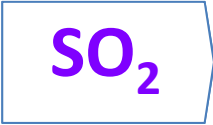
**L'incertitude relative augmente fortement quand HCl est présent :**

Exigence de NF X 43-303 à la VLE  
 En pratique  $U_{thSRM}$

$U_{thSRM} < - \%$  non définie  
 65 - 75% à 10 - 30 mg/m<sup>3</sup> qd NH<sub>3</sub> seul (courbe noire)  
 50% - 190% à 3 - 10 mg/m<sup>3</sup> qd HCl est présent



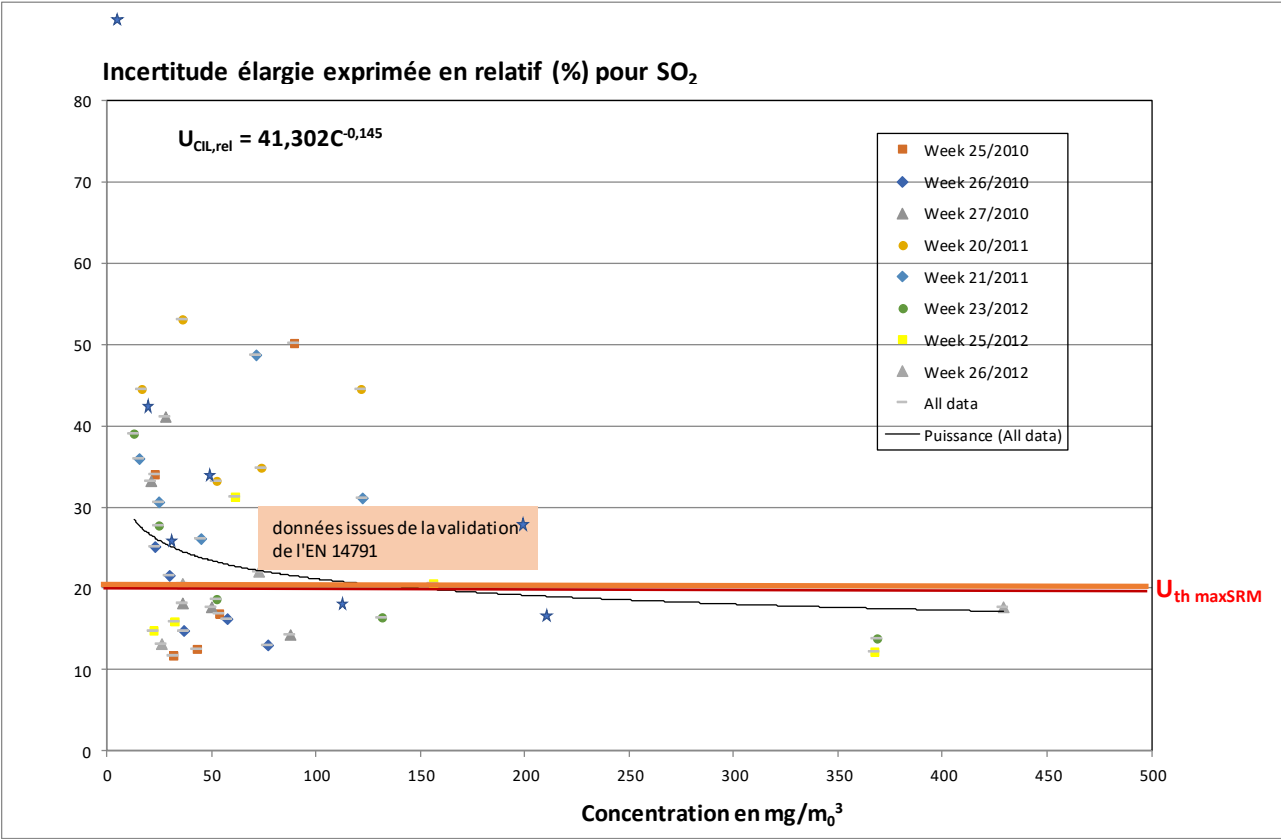




**L'incertitude relative augmente fortement quand la concentration diminue :**

Exigence de EN 14791 à la VLEj  
 En pratique U<sub>thSRM</sub>

U<sub>thSRM</sub> < 20 % % (conformité testée avec budget d'incertitude)  
 23% à 50 mg/m<sup>3</sup>  
 21% à 100 mg/m<sup>3</sup>



# Poussières

Exigence de l'EN 13284-1 à la VLE  $U_{thSRM} < 20\%$

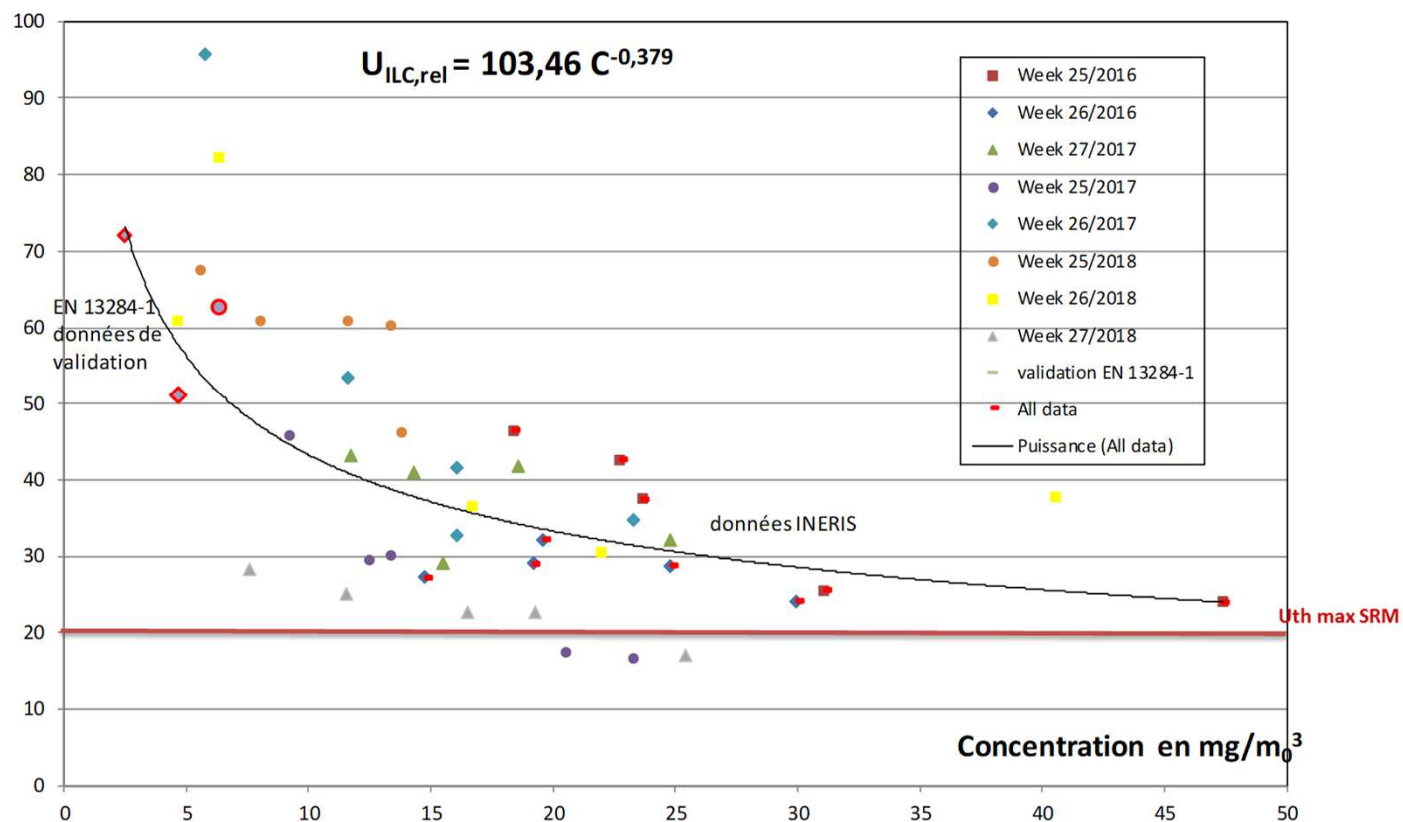
en pratique  $U_{thSRM}$

60% à 5 mg/m<sup>3</sup> (validation EN 13284-1)

45% à 10 mg/m<sup>3</sup> (estimation CIL)

25% à 30 mg/m<sup>3</sup> (estimation CIL)

Incertitude élargie pour les poussières en % rel.



## Autres résultats de CIL (CEN validations)

### Métaux lourds (EN 14385) - Essais dans le cadre de la validation de la norme

<b>Métaux</b>		Uc : incertitude élargie considérée comme égale à IcR : intervalle de confiance de reproductibilité à 95 % (en toute rigueur) uc : incertitude-type = Uc/2						
	Uc en % rel (transparentes : calculées)	IcR (norme) µg/m3	uc (calculée) µg/m3	Concentration moyenne (norme) µg/m3	Cmin (norme) µg/m3	Cmax (norme) µg/m3		
As	294	3,5	1,75	1,4	0,1	5,1		
Cd	147	11	5,5	7,9	2,5	2,9		
Co	253	3,7	1,85	1,5	0,01	4,3		
Cr	447	34	17	7,6	0,93	0,96		
Cu	106	34	17	32	8,9	89		
Mn	155	8	4	4,9	0,96	150		
Ni	393	21	10,5	5,6	0,47	50		
Pb	97	272	136	280	92	970		
Sb	122	10	5	8,2	0,91	24		
Tl	385	50	25	13,0	0,01	59		
V	270	5,4	2,7	2,0	0,09	2		
							estimation Uc pour les sommes de concentrations (calculée)	
					en mg/m3	en % rel à la valeur moyenne de la somme des concentrations		
Cd+Tl (mg/m3)				0,02	0,003	0,06	0,05	245
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V (mg/m3)				0,34	0,10	1,30	0,28	81
Sb+As+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V : sans Pb (mg/m3)				0,06	0,01	0,33	0,05	86

### PCDD/F (EN 1948)

### Essais dans le cadre de la validation de la norme


Concentrations en ng I-TEQ/m <sup>3</sup>	U in %
0,035	140
12	36

## Comparaison des approches de type CIL et de type budget d'incertitude

	Comparaison interlaboratoires	Budget d'incertitude
<b>S'applique à</b>	<p><b>Une méthode SRM</b></p> <p>Pourrait être appliquée aux AMS Les résultats des AMS devraient plutôt être plus dispersés que ceux des P-AMS. Dans le cas de SRM manuelles, l'inverse pourrait être observé</p>	<p><b>Un système de mesurage</b> AMS ou SRM</p>
<b>Méthode</b>	<p>Dispersion des mesures obtenues simultanément par plusieurs systèmes de mesurage et différentes équipes sur un effluent réel</p>	<p>'Somme quadratique' d'une liste de contributions à l'incertitude correspondant à un domaine de variation standard de facteurs d'influence Avantage : permet de visualiser les paramètres d'influence ou caractéristiques dont les effets sont les plus significatifs</p>
<b>Complétude</b>	<p>Inclut toutes les sources d'incertitude mais ne couvre pas tout le domaine de variation des facteurs d'influence.</p>	<p>N'inclut pas les incertitudes dues au prélèvement, à l'acquisition et au traitement des données, ni aux facteurs humains Pour les SRM manuelles : sous-estimation très forte de l'incertitude analytique (pb à corriger au CEN)</p>
<b>Résultats</b>	<p><b>Incertitudes conséquentes</b></p> <p>Méthode utilisée par le CEN TC 264 pour valider les méthodes européennes de mesurage.</p>	<p><b>Incertitudes plus modérées</b></p> <p>L'utilisation de cette méthode est requise pour montrer la conformité du système de mesurage aux critères fixés par les Directives européennes (AMS) ou par les normes (SRM), au niveau des valeurs limites réglementaires les plus faibles qui s'imposent aux installations à contrôler</p>

# CONCLUSIONS et PERSPECTIVES

## Quelques constats, solutions (→) et freins

- ❖ Les Comparaisons Interlaboratoires permettent d'estimer avec plus de réalisme l'incertitude réelle associée à un résultat de mesurage individuel (mise en œuvre pour SRM seulement).
  -  disponibilité des données limitée (polluants et concentrations couverts)
- ❖ Les écarts de résultats entre les approches « budget d'incertitude » et « CIL » sont très importants surtout pour les méthodes manuelles. Cela conduit à la situation inconfortable ou l'incertitude de la SRM n'est pas meilleure que celle de l'AMS qu'il doit étalonner. Cela peut dans certains cas conduire à des décisions de conformité erronée. Les raisons de l'écart entre les deux approches de calcul d'incertitude s'explique par :
  - L'incertitude d'analyse parfois minorée dans le budget d'incertitude
    - Cela sera corrigé au CEN lors de la révision des SRM manuelles
  - Le facteur « mise en œuvre de la méthode » contribue beaucoup à l'incertitude de mesure et est difficilement maîtrisable dans les méthodes manuelles malgré les dispositions prises pour limiter son influence (exigences de QA/QC des SRM et accréditation).
- Ce constat conduit à **favoriser à l'avenir les méthodes alternatives de référence automatique quand cela est possible** (cas des polluants gazeux uniquement). Des dispositions sont en préparation pour permettre le mesurage automatique de SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CHO<sub>2</sub>, HCl dans un avenir proche ⇒ Voir topo 2

# CONCLUSIONS et PERSPECTIVES

## Quelques constats :

- Le niveau d'incertitude relative augmente de façon très significative lorsque le niveau de concentration diminue, ce qui montre que la décision de conformité d'une installation ou d'un AMS posera des difficultés à l'avenir si les VLE diminuent en utilisant les SRM actuelles avec la même exigence d'incertitude. Ce processus de diminution va être rapidement engagé avec l'application des BREF et la tendance des VLE à rejoindre le niveau des BAT AEL.
  - ➔ Favoriser l'utilisation de méthodes de mesurage alternatives plus performantes
    - ➔ voir topo 2 les prérequis pour un succès
  - ➔ Fixer de nouvelles règles pour les contrôles périodiques en deçà d'un certain seuil de concentration :
    - Définir un seuil de VLE (en cours) en deçà duquel :
      - Les incertitudes sont figées à des valeurs seuils (en valeur absolue) pour SRM et AMS (par exemple  $10 \text{ mg/m}_0^3$  pour les poussières et seuil d'incertitude de  $3 \text{ mg/m}_0^3$ )
      - Pour les contrôles périodiques : ne réaliser qu'un seul mesurage de 3h au lieu de 3 mesurages,
      - Pour les QAL2 ne réaliser que 5 mesurages (et 3 pour les AST) et combiner les résultats des comparaisons (AMS/SRM) et résultats des injections de matériaux de référence pour étalonnage quand ils existent.

# CONCLUSIONS et PERSPECTIVES

## Quid de l'intérêt de la certification et du calcul d'incertitude par budget ?

- La certification est nécessaire car elle permet la caractérisation des performances des systèmes de mesurage par un organisme indépendant.
- L'approche budget d'incertitude, même si elle minimise l'incertitude, permet d'établir un classement des AMS et P-AMS.