



# **Emergence de nouvelles méthodes de mesures de référence automatiques Quel processus pour sa mise en application ? Équivalence avec les méthodes manuelles**

VLE : Valeur Limite d'Emission

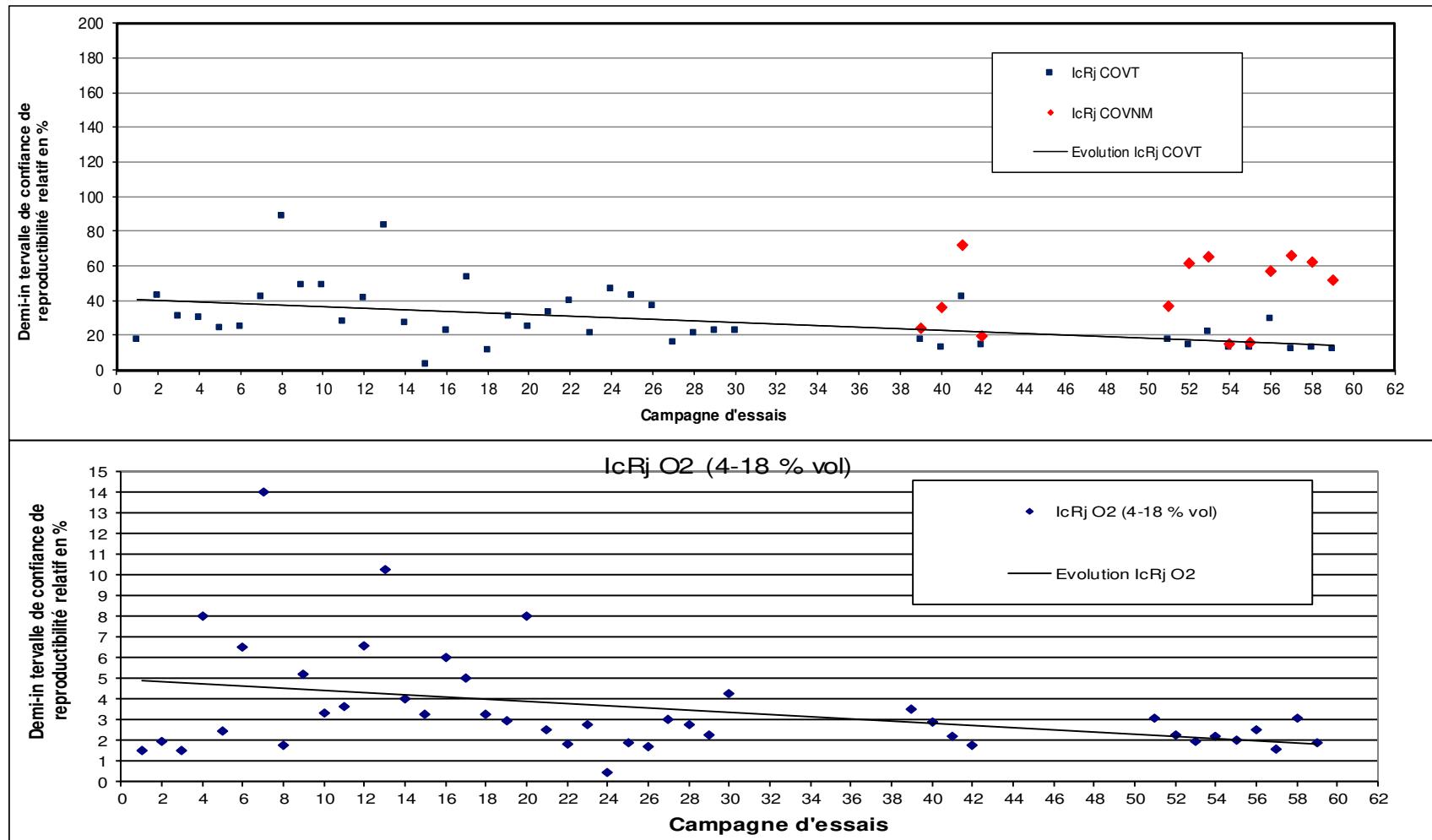
SRM : Standard Reference Method

AMS : Automated Measuring System

P-AMS : AMS portable, conforme à la SRM

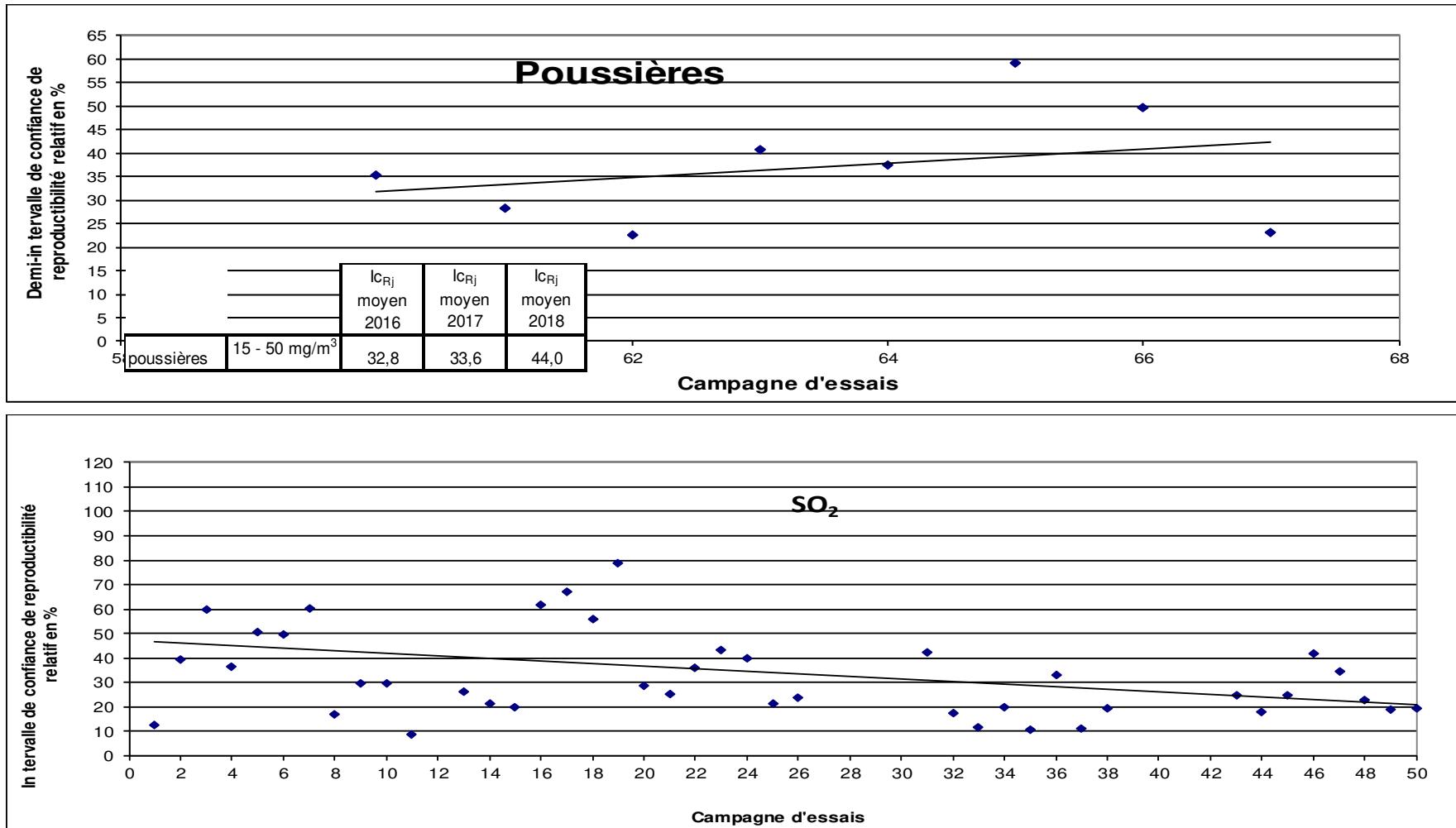
# Quelques constats sur les SRM lors des comparaisons interlaboratoires

Amélioration de mise en œuvre des SRM depuis 2000 ? Evolution de l'incertitude



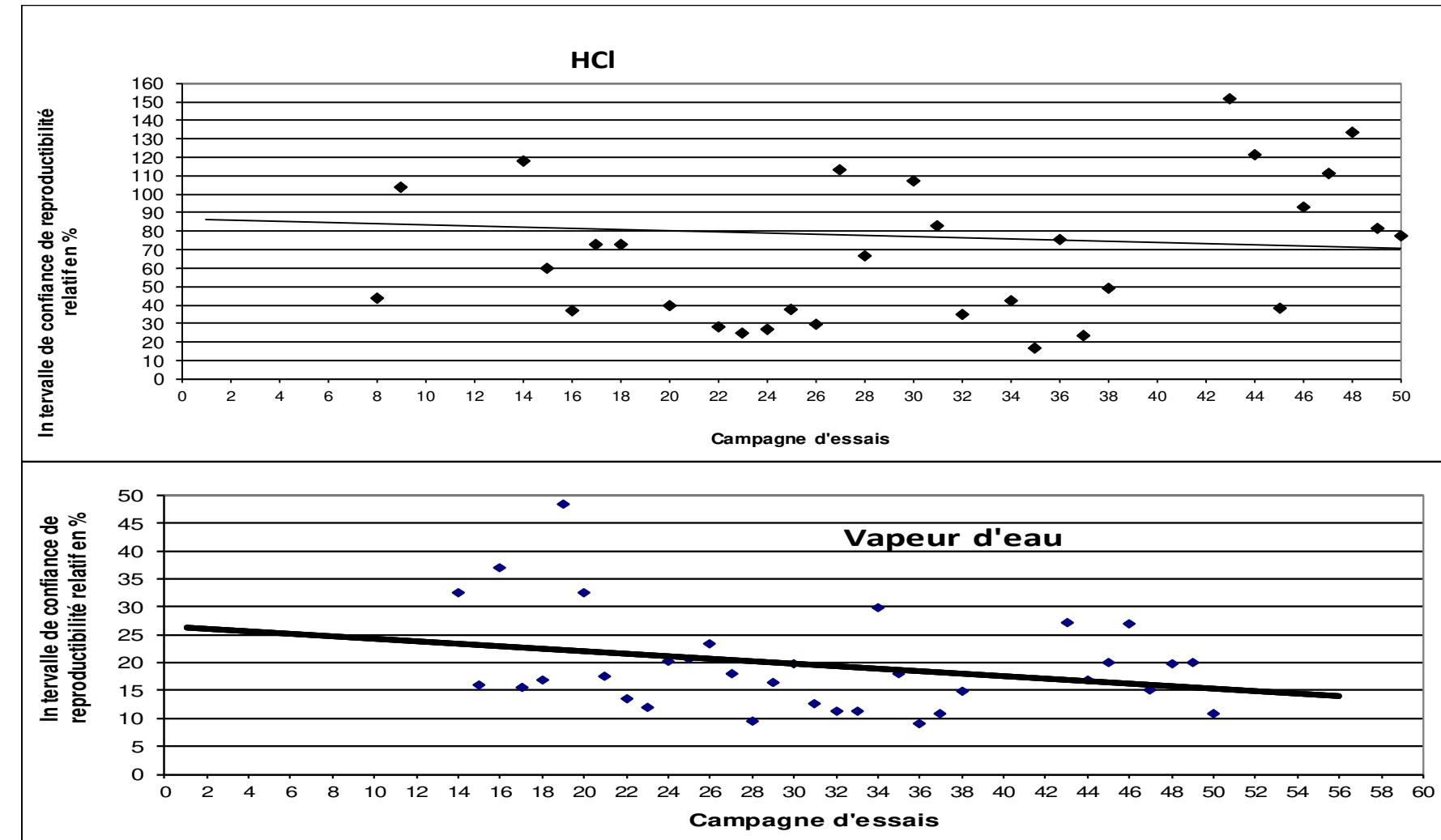
# Quelques constats sur les SRM lors des comparaisons interlaboratoires

Amélioration de mise en œuvre des SRM depuis 2000 ? Evolution de l'incertitude



# Quelques constats sur les SRM lors des comparaisons interlaboratoires

Amélioration de mise en œuvre des SRM depuis 2000 ? Evolution de l'incertitude



# Quelques constats sur les SRM lors des comparaisons interlaboratoires

## Conclusions

- Tendance à l'amélioration des résultats pour les méthodes automatiques,
- Les incertitudes ne s'améliorent pas sensiblement pour les méthodes manuelles, malgré les contrôles de connaissance et la réalisation des contrôles d'assurance qualité mis en place lors des CIL,
- Les niveaux d'incertitude sont en règle générale sensiblement plus faibles avec les méthodes automatiques qu'avec les méthodes manuelles,
- Les incertitudes des résultats des CIL analytiques ne montrent pas d'amélioration significative dans le temps et les niveaux sont assez conséquents.

→ La principale voie d'amélioration de la qualité des mesures vise à **favoriser l'arrivée sur le marché de méthodes de mesurage automatiques performantes**

mais à ce jour ce n'est possible que pour les composés gazeux :

$\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CHOH}$ ...

# Promotion des méthodes de référence automatiques

## Quelle feuille de route ?

Les prérequis :

- Disposer de méthodes alternatives de référence normalisées (ARM),
- Faire paraître l'arrêté définissant les méthodes de référence où figurent les méthodes automatiques alternatives
- Disposer d'organismes de contrôle accrédités selon les ARM

# Promotion des méthodes de référence automatiques

## Quelle feuille de route ?

### 1<sup>ère</sup> condition : disposer de méthodes alternatives normalisées (ARM)

Certaines méthodes font déjà l'objet de normes européennes ou françaises.

La plupart de ces normes n'imposent pas de principe de mesurage mais des critères de performance et d'incertitude élargie maximale à ne pas dépasser.

→ cela ne fige pas le panorama des techniques utilisables

**SO<sub>2</sub>** : XP CEN/TS 17021 Octobre 2018 – pas de technique privilégiée

**HCL** : XP CEN/TS 16429 Avril 2013 – transformation en norme européenne en cours  
- technique Infra-rouge requise

**NH<sub>3</sub>** : XP X43-321 parue en avril 2018 – pas de technique privilégiée

**CHOH** : XP X43-322 parue en avril 2018 – pas de technique privilégiée

# Promotion des méthodes de référence automatiques

## Quelle feuille de route ?

- **2<sup>ème</sup> condition** : Faire paraître l'arrêté définissant les méthodes de référence où figurent les méthodes automatiques alternatives,  
en attente de parution
- **3<sup>ème</sup> condition** : Disposer d'organismes de contrôle accrédités selon les ARM

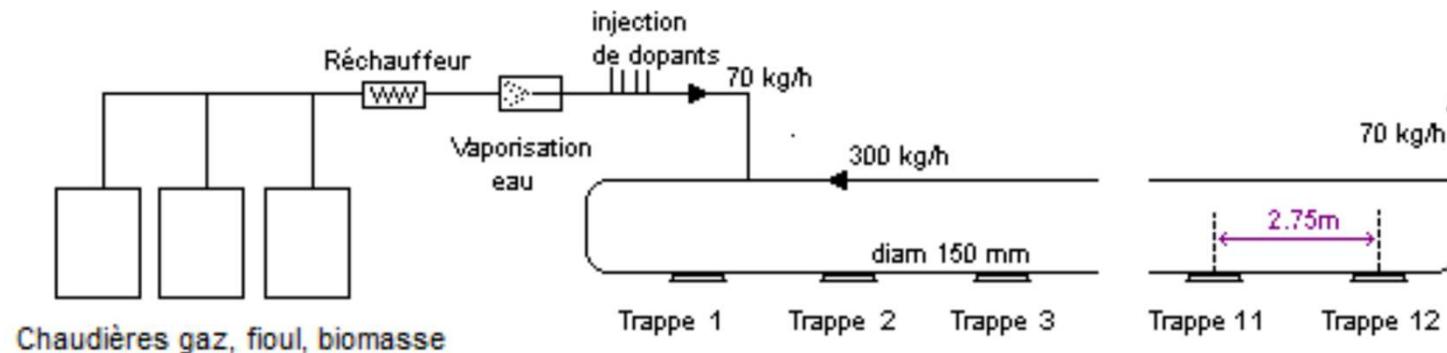
➔ Ceci suppose que des P-AMS existent pour les gammes requises (1,5 fois ou 2,5 fois les VLEjour) et aient été certifiés selon l'EN 15267-4

# Comparaison de méthodes sur le banc INERIS



Travaux sur programme d'Appui au Ministère en charge de  
l'environnement et projet IMPRESS 2

# Banc d'essais INERIS: Comparaisons 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 injectées 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 des installations industrielles, de combustion ou d'incinération de déchets.

Les niveaux de concentration générés sont contrôlés par un FTIR. 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'INERIS est accrédité par le COFRAC (n° 1-2291) pour l'organisation de CIL selon l'ISO CEI 17043 (portée disponible sur [www.cofrac.fr](http://www.cofrac.fr))**

# Comparaison de méthodes manuelles et automatiques pour NH<sub>3</sub> (projet IMPRESS)

Comparaison de la méthode manuelle de référence NF X 43-303 et du système automatique portable DX 4000 de Gasmet

## SRM : méthode manuelle NF X 43-303

L'échantillon est prélevé à travers une sonde équipé d'un filtre et maintenu à une température de 160 ° C ; l'ammoniac est piégé par absorption dans une solution d'acide sulfurique de titre supérieur ou égal à 0,05 M. La technique d'analyse par chromatographie ionique a été mise en œuvre pour cette comparaison.

## AM : FTIR Gasmet DX 4000



## Conditions d'essais

Partenaires :

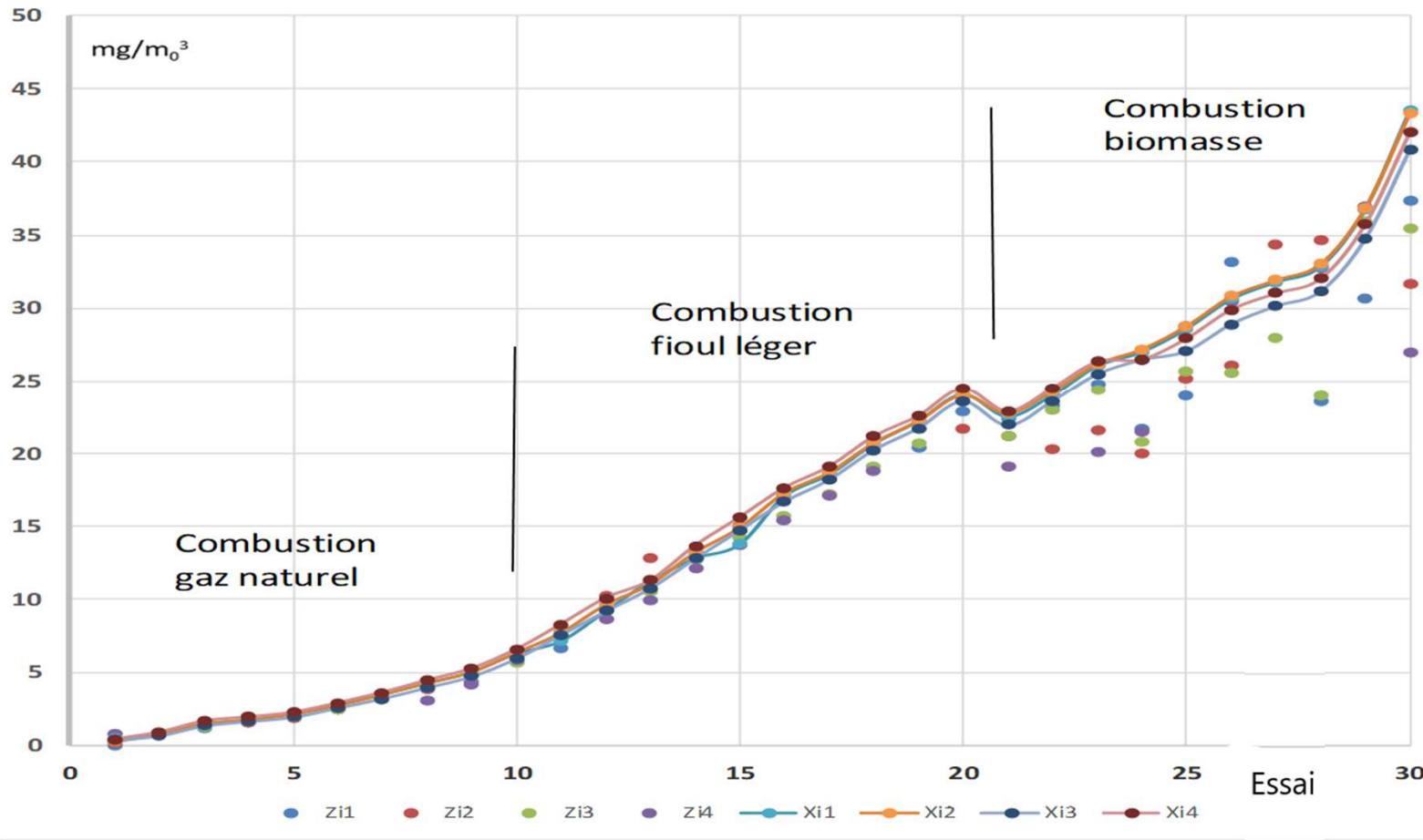
- **Bureau Veritas** a mis en place deux dispositifs d'échantillonnage manuel ainsi que deux FTIR Gasmet DX 4000.
- **INERIS** a mis en place deux dispositifs d'échantillonnage manuel ainsi que deux FTIR Gasmet DX 4000.

Conformément à la norme NF 14793 :

- 30 essais réalisés de 0 à 40 mg/m<sub>0</sub><sup>3</sup> (dopage avec bouteilles de gaz et DBM)
- avec différentes matrices des gaz issus des chaudières alimentées
  - au gaz naturel (1<sup>er</sup> jour),
  - au fioul léger (2<sup>ème</sup> jour)
  - et en biomasse (3<sup>ème</sup> jour).

# RESULTATS

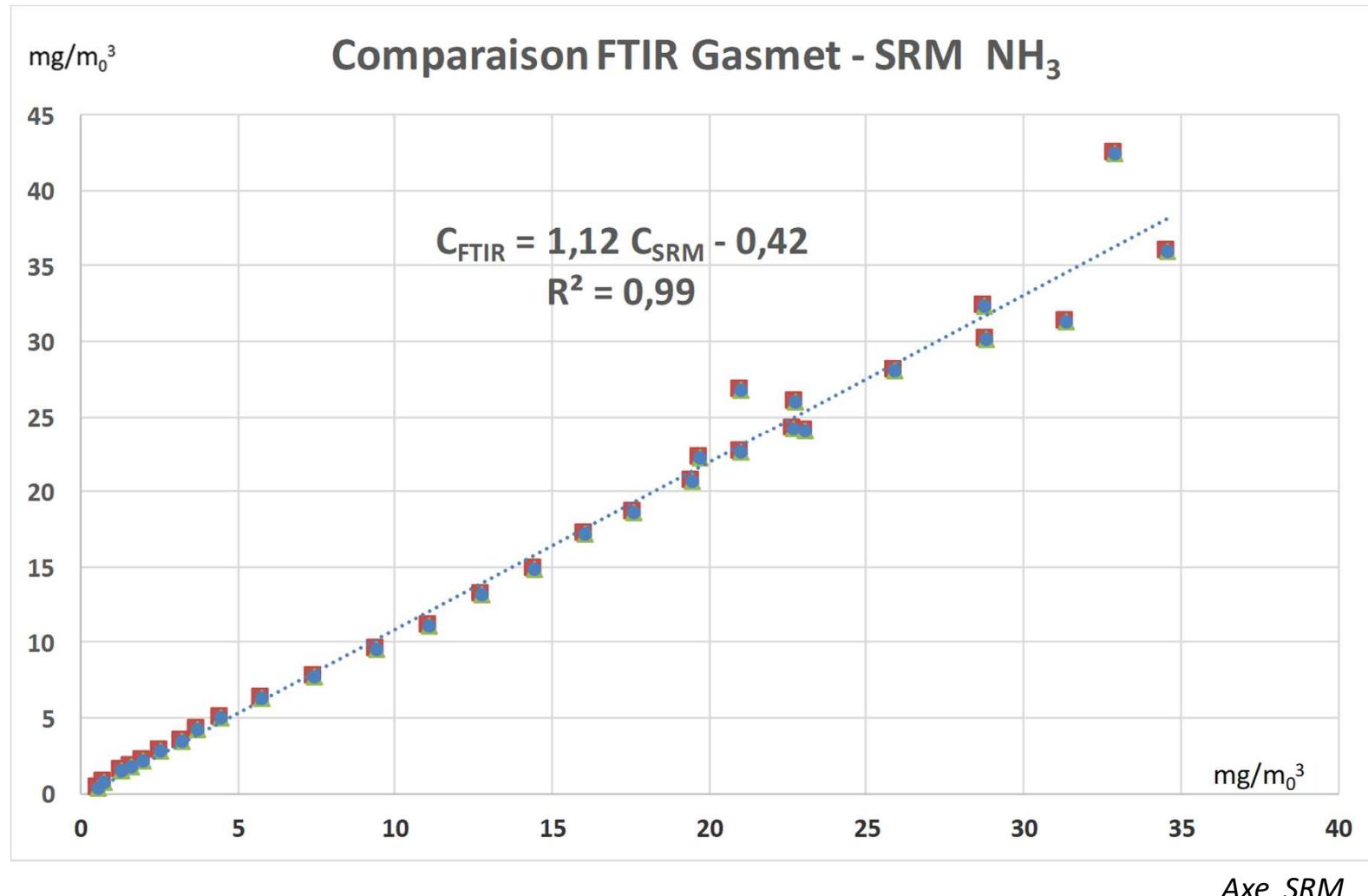
## Comparaison FTIR Gasmet avec SRM NH<sub>3</sub>



- Dispersion de la SRM (données z) très supérieure à celle des FTIR (données x)
- 7 % de données SRM invalidées
- Variabilité des mesures ARM et SRM dépendant de la matrice

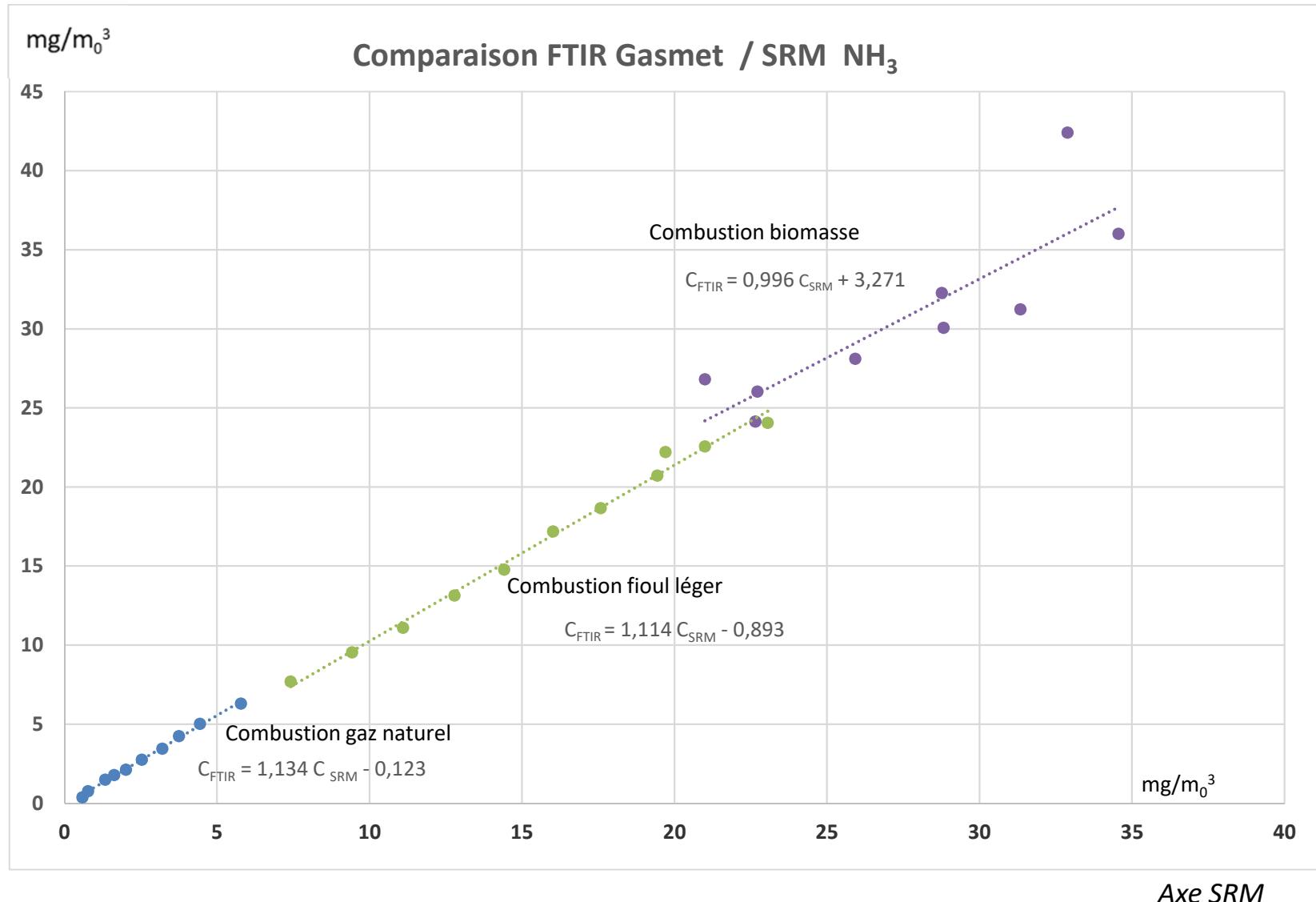
# RESULTATS

Axe ARM



# RESULTATS

Axe ARM



# RESULTATS

Tableau — Presentation des résultats statistiques

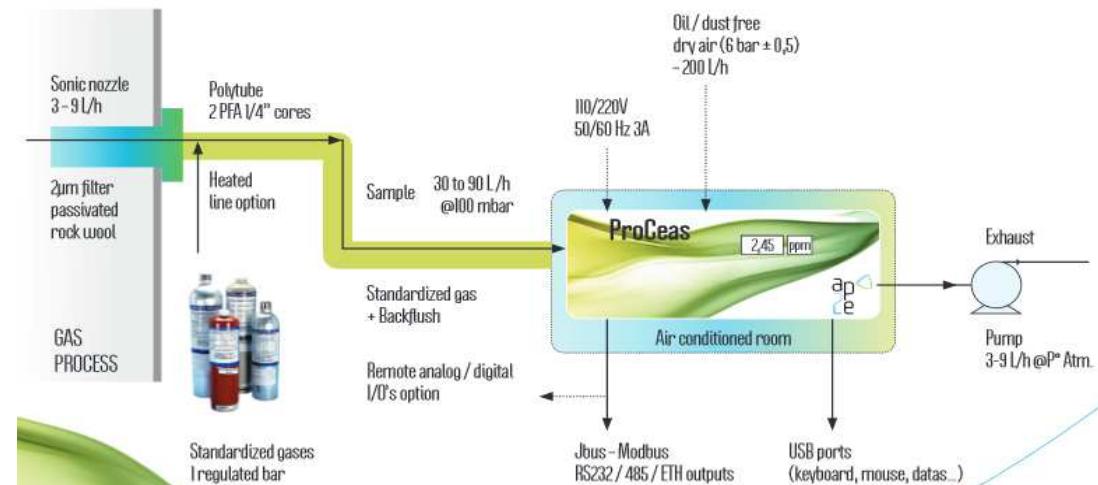
	Unit	AM	SRM
<b>Ecart systématique</b>			
Moyennes		$\bar{\bar{x}} = 16,24$	$\bar{\bar{z}} = 14,89$
<b>Répétabilité</b>			
Ecart-type de répétabilité		$s_r(\bar{x}) = 0,522$	$s_r(\bar{z}) = 2,01$
Variance de répétabilité		$s^2_r(\bar{x}) = 0,272$	$s^2_r(\bar{z}) = 4,023$
Nombre de mesures		$N(x) = 120$	$N(z) = 112$

Tests de Verification	Valeur obtenue	Valeur critique	Conclusion
Validation du test	$r = 0,99$	$r \geq 0,97$	Acceptable O
Pente	$C_1 = 1,12$	$1 - s_r(\bar{z}) / (\bar{z}) \leq C_1 \leq 1 + s_r(\bar{z}) / (\bar{z})$	Acceptable O
Ordonnée à l'origine	$C_0 = -0,42$	$C_0 \leq s_r(\bar{z})$	Acceptable O

# Comparaison de méthodes manuelles et automatiques pour CHOH (projet IMPRESS)

- **Deux méthodes manuelles** utilisant :
  - 2 réactifs de dérivation : Pararosaniline et 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH)
  - Analyse par spectrophotométrie ou HPLC et détection UV
- **et deux types de P-AMS (systèmes automatiques portables) :**
  - le FTIR DX 4000 de Gasmet
  - et le PROCEAS d'AP2E : système de Spectrométrie d'absorption par cavité résonante à "feedback" optique (OFCEAS) avec système de prélèvement basse pression (évite condensation dans la ligne)

## FTIR Gasmet DX 4000



## Conditions d'essais

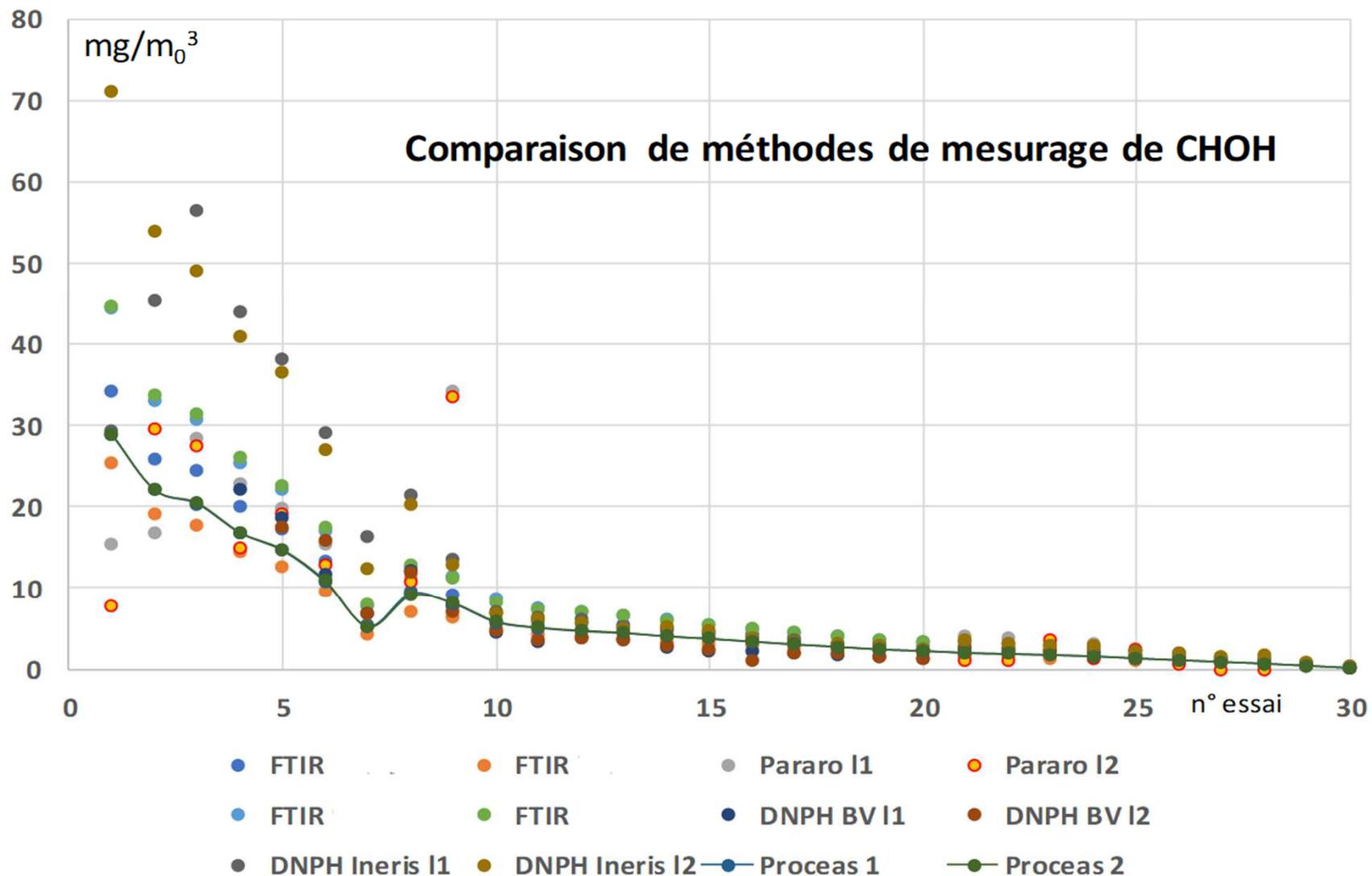
Partenaires :

- **Bureau Veritas** a mis en place deux dispositifs d'échantillonnage manuel (DNPH) ainsi que deux FTIR Gasmet DX 4000.
- **INERIS** a mis en place quatre dispositifs d'échantillonnage manuel (deux pour méthode à la pararosaniline et 2 pour la méthode DNPH, le réactif étant rajouté après essais, ainsi que deux FTIR Gasmet DX 4000 et deux OFCEAS AP2E).

Conformément à la norme NF 14793 :

- 30 essais réalisés de  $0,2 \text{ mg/m}_0^3$  à  $24 \text{ mg/m}_0^3$  (dopage avec calibrateur de gaz humide)
- avec différentes matrices des gaz issus des chaudières alimentées
  - au gaz naturel (1<sup>er</sup> jour),
  - au fioul léger (2<sup>ème</sup> jour)
  - et au gaz naturel (3<sup>ème</sup> jour).

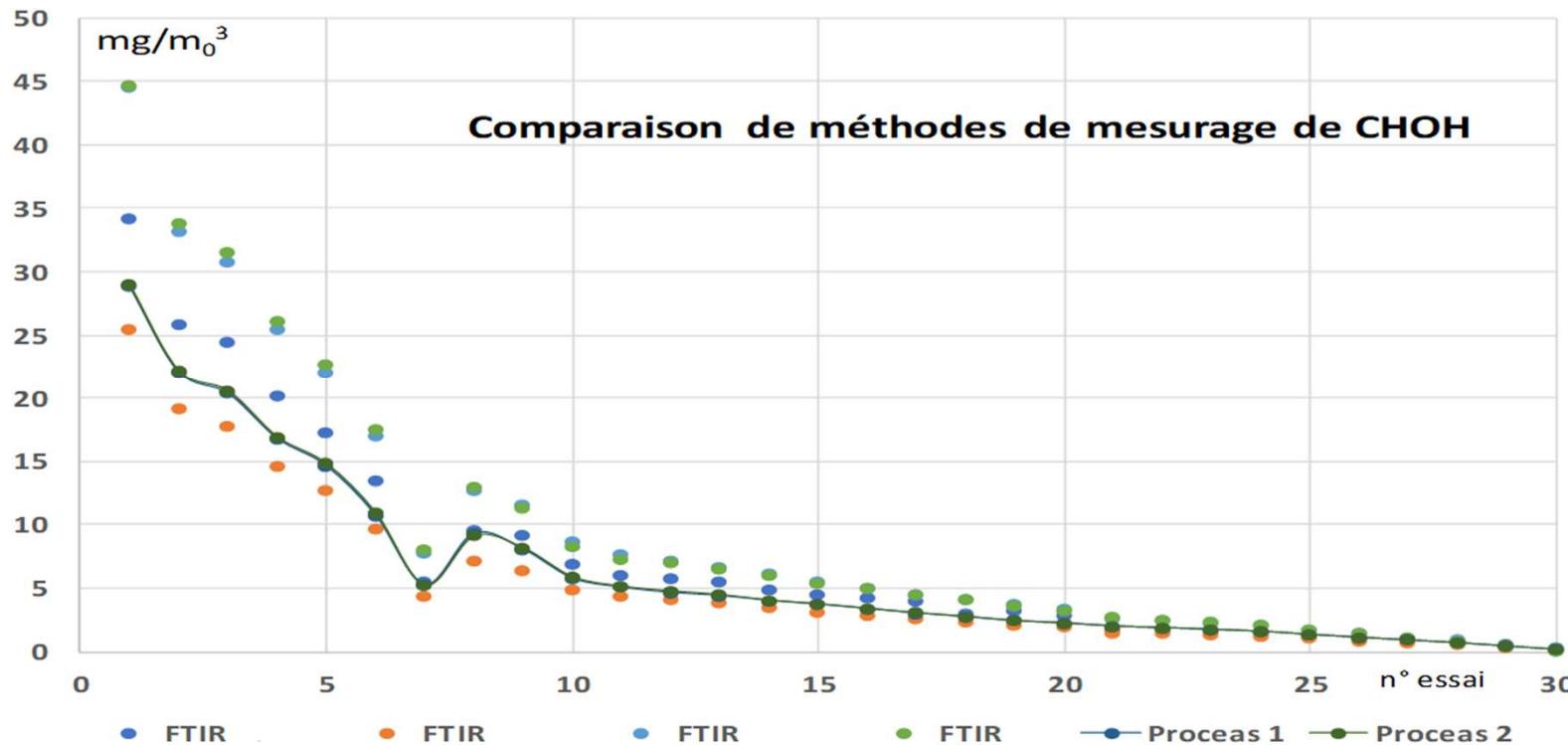
## Ensemble des résultats



## Essais 9 à 20 : combustion fioul / autres essais : combustion gaz naturel

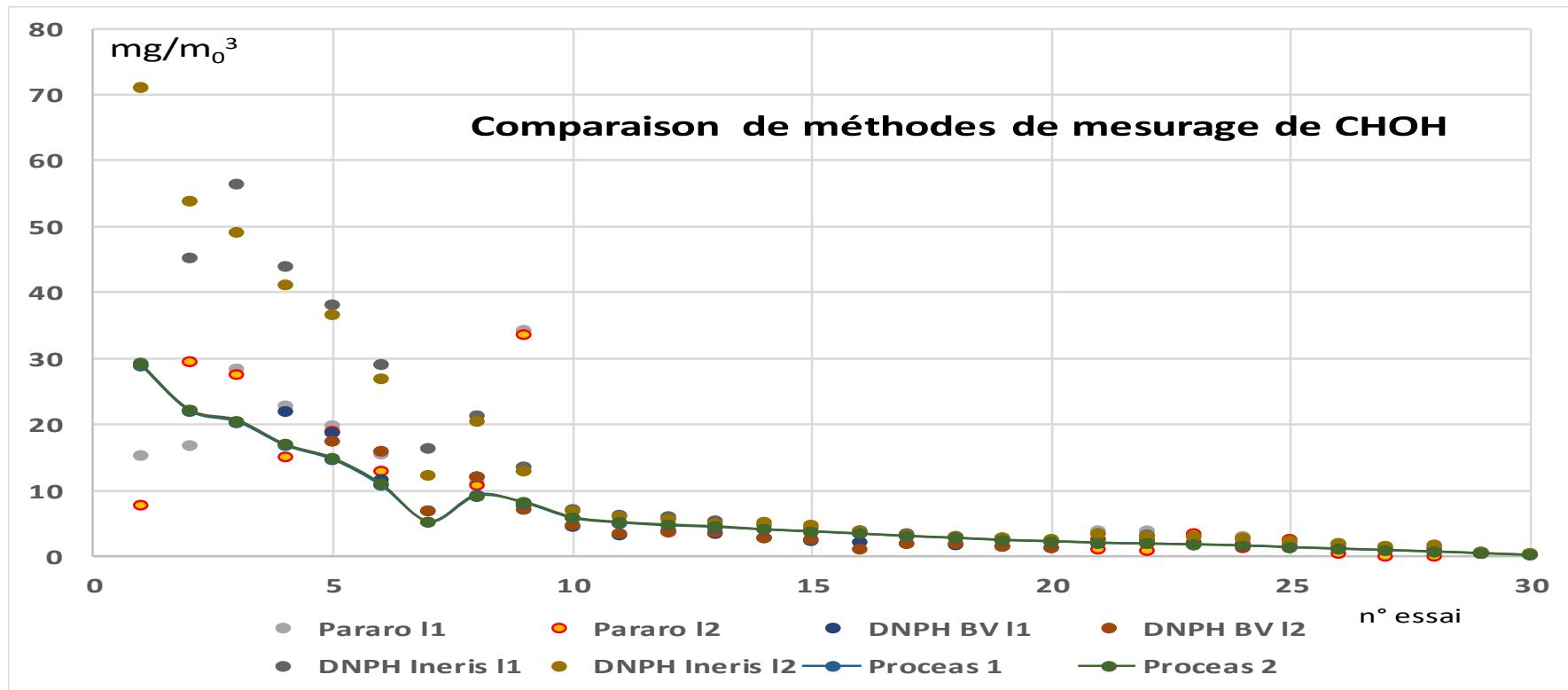
## Les méthodes automatiques : une alternative aux SRM manuelles

# Résultats comparés des FTIR et PROCEAS



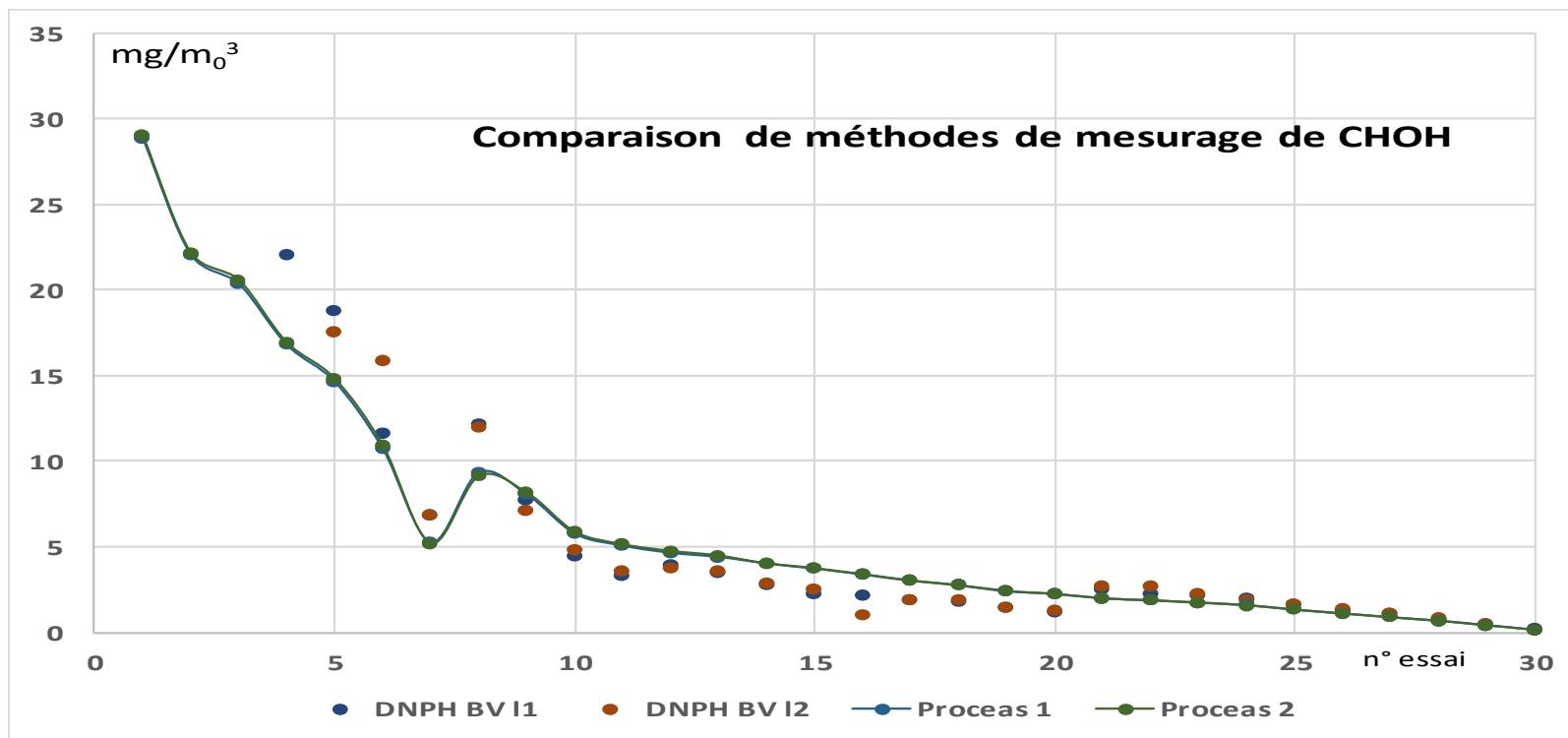
Bien que tous les P-AMS aient été calibrés par un calibrateur de gaz humide au zéro et en gain les résultats des mesures fournis par les FTIR, d'une part et les PROCEAS d'autre part sont significativement différents. Les courbes tracées correspondent aux résultats des deux Proceas. Elles sont étroitement superposées. Les deux Proceas donnent des résultats égaux (différence moyenne : 0,4 %). En revanche, les données des résultats des 4 DX 4000, bien que traitées avec la même configuration sont dispersées : l'écart moyen est de 15 %, la différence moyenne entre la valeur minimale et maximale égal 34 %.  
Nota : Cette différence de résultats peut s'avérer beaucoup plus importante si la configuration de mesure et de traitement des données ne correspond pas à la matrice de gaz à caractériser.

# Résultats comparés des méthodes manuelles



Les résultats fournis par la méthode à la pararosaniline sont erratiques. La méthode semble mal maîtrisée. On observe des différences significatives dans les résultats pour la méthode utilisant la DNPH. Les résultats de laboratoire INERIS sont en moyenne 70 % plus élevés que ceux du laboratoire sous-traitant de Bureau Veritas. Plusieurs sources de variations sont possibles : l'échantillonnage, l'analyse ou le moment où le réactif DNPH a été ajouté (avant l'échantillonnage pour Bureau Veritas et après le prélèvement pour l'INERIS). La dispersion des résultats est beaucoup plus élevée les jours 1 et 3 où la matrice de gaz a été produite par la chaudière au gaz, que le jour 2 où la matrice est issue de la combustion de fioul léger.

# Comparaison entre Proceas et méthode DNPH



Ces résultats montrent que les résultats de la méthode DNPH et du Proceas sont affectés différemment selon la matrice : une surestimation de l'un par rapport l'autre pour la matrice gaz naturel (essai 1 à 8 et 21 à 30) et inversement pour la matrice fioul léger (essai 9 à 20)

# Comparaison PROCEAS - DNPH

Tableau — Presentation des résultats statistiques

	Unit	AM	SRM
<b>Ecart systématique</b>			
Moyennes		$\bar{x} = 3,94$	$\bar{z} = 4,02$
<b>Répétabilité</b>			
Ecart-type de répétabilité		$s_r(\bar{x}) = 0,058$	$s_r(\bar{z}) = 0,64$
Variance de répétabilité		$s^2_r(\bar{x}) = 0,003$	$s^2_r(\bar{z}) = 0,410$
Nombre de mesures		$N(x) = 50$	$N(z) = 50$

$s_r(\bar{x}) << s_r(\bar{z}) \Rightarrow$  répétabilité acceptable O

Tests de Verification	Valeur obtenue	Valeur critique	Conclusion
Validation du test	$r = 0,97$	$r \geq 0,97$	Acceptable O
Pente	$C_1 = 1,20$	$1 - s_r(\bar{z}) / (\bar{z}) \leq C_1 \leq 1 + s_r(\bar{z}) / (\bar{z})$	Acceptable N
Ordonnée à l'origine	$C_0 = 0,74$	$C_0 \leq s_r(\bar{z})$	Acceptable N

## CONCLUSIONS et PERSPECTIVES

- Pour les constructeurs, la possibilité de s'appuyer sur les nouvelles ARM et la baisse prochaine des VLE liée à l'utilisation des BREF sont une solide opportunité pour lancer de nouveaux systèmes de mesurage dans la plupart des pays européens.
- La norme EN 15267-4 prévoit de démontrer l'équivalence des résultats d'un P-AMS avec une SRM,  
Cette démonstration n'est toutefois pas toujours pertinente car les composés recherchés peuvent différer (ex : Chlorures/HCl ou SO<sub>2</sub>/SOx).
- Les essais de comparaison sur banc sont un moyen simple de test des méthodes à des niveaux très variables de concentration comme l'exige la norme EN 14793 pour montrer l'équivalence.