

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

**MISE EN ŒUVRE ET EVALUATION CRITIQUE DE L'ANALYSE
D'EFFLUENTS GAZEUX COMPLEXES PAR METHODE UTILISANT
LE PRINCIPE DE L'ANALYSE SPECTRALE (LASER) EN CAVITES**

**IMPLEMENTATION AND EVALUATION OF AN ANALYTICAL
METHOD USING SPECTRAL (LASER) ANALYSIS IN CAVITIES
TO ANALYZE COMPLEX GASEOUS EFFLUENTS**

octobre 2014

**V. CHATAIN, N. DUMONT, M. FONTSERE OBIS, H. METIVIER – LGCIE - INSA de
Lyon**

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Mise en œuvre et évaluation critique de l'analyse d'effluents gazeux complexes par méthode utilisant le principe de l'analyse spectrale (laser) en cavités, 2014, 154 p, n°13-0149/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2014

RESUME

La technologie OFCEAS (Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) constitue une rupture technologique dans la spectroscopie infrarouge. Ses potentialités sont en particulier intéressantes pour l'analyse de gaz complexes, même humides.

En lien avec une bibliographie approfondie sur les techniques d'analyse d'effluents gazeux et le recueil de retours d'expérience d'industriels, le but de cette étude est d'évaluer la pertinence de cette technologie pour l'analyse de matrices gazeuses multi-composants en conditions industrielles.

Dans cet objectif, un appareil a été testé en laboratoire afin d'évaluer la qualité de la mesure. Il a également été mis en œuvre sur un site industriel, ce qui a permis d'éprouver sa robustesse et d'apprécier son intérêt pour le suivi de process.

MOTS CLES :

OF-CEAS, gaz complexes, analyse en ligne, évaluation critique, retour d'expérience, suivi process.

SUMMARY

OF-CEAS (Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) is a technological breakthrough in infrared spectroscopy. Its potential is particularly interesting for the analysis of complex gases, even when wet.

The objective of this study is to evaluate this technology for the analysis of multi-component gaseous matrices in industrial conditions, based on an extensive bibliography of gaseous effluent analysis techniques and feedback from industrial experience.

A device was therefore tested in order to determine measurement quality. This apparatus was tested in the laboratory and also on an industrial site, which enabled us to prove its robustness and determine whether it would be a useful technique for process follow-up.

KEY WORDS:

OF-CEAS, complex gases, online analysis, critical assessment, industrial feedback, process follow-up

Introduction

L'analyse de matrices gazeuses complexes riches en composés variés majeurs et à l'état de traces pose des difficultés analytiques, notamment l'analyse des constituants mineurs. Le choix de la technique la plus appropriée dépend des molécules recherchées, de leur teneur, de la matrice plus ou moins complexe et de la précision souhaitée.

Les techniques couramment employées sont basées essentiellement sur des mesures spectrométriques par absorption Infra-Rouge (IR) ou dans l'Ultra-Violet (UV). Les appareils portables utilisés sur site pour des mesures ponctuelles en mode extractif sont simples d'utilisation comme ceux utilisant les cellules électrochimiques ou les cellules Infra-Rouge Non Dispersives (IRND). Les appareils plus encombrants pouvant être amenés sur site, comme la chromatographie gazeuse (μ GC), sont dits transportables. Depuis les années 2000, quelques laboratoires d'analyse prestataires de service spécialisés dans l'analyse des gaz sur le terrain ont commencé à transporter la spectrométrie de masse associée à un μ GC afin d'abaisser les limites de détection et couvrir un panel plus important de constituants du gaz. En outre, les progrès technologiques constants ont permis le développement d'appareils de chromatographie gazeuse, appelés chromatographes de process en mode extractif avec plus de simplicité et de compacité que les appareils transportables. Par ailleurs, la technique spectrométrique IR n'a eu de cesse d'évoluer depuis la première norme d'analyse (NF X 20-301 de 1978) pour aboutir récemment à une technique prometteuse : la technique spectrométrique OF-CEAS, Optical Feedback – Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, (brevet WO 03031949, 2003-04-17, M. Chenevier, J. Morville, D. Romanini).

Dans ce contexte, la présente étude vise à évaluer la pertinence de ces techniques du type OF-CEAS pour l'analyse de matrices gazeuses multi-composants en conditions industrielles. Pour répondre à cet objectif, l'étude est découpée en trois parties : une première bibliographique, consacrée aux techniques d'analyse des effluents gazeux ; une deuxième, basée sur les retours d'expériences d'autres utilisateurs du ProCeas et enfin une troisième, dédiée aux résultats issus de sa mise en œuvre sur site et au laboratoire afin d'évaluer la robustesse de la méthode et de l'appareillage.

PARTIE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

En premier lieu concernant la question du prélèvement (échantillonnage), celle-ci s'adresse aux méthodes d'analyses utilisées en mode extractif. En effet, l'échantillon gazeux est prélevé de sa conduite et amené jusqu'à l'analyseur par une ligne dite d'échantillonnage. Pour conserver l'intégrité de l'échantillon, la conception de la ligne doit limiter au maximum les interactions entre les espèces gazeuses et le matériau de la ligne d'une part, la présence de points froids pouvant condenser l'eau et d'autres gaz corrosifs d'autre part. Des recommandations sont précisées dans la norme AFNOR NF X 20-251 (1982) portant sur les «organes de prélèvement et de transfert des gaz destinés à alimenter une unité analytique».

Puis dans un second temps, différentes techniques analytiques, couramment appliquées sur site pour l'analyse de dix composés gazeux ciblés par la présente étude (CH_4 , CO , CO_2 , H_2O , H_2S , NO , NO_2 , N_2O , SO_2 , SO_3) ont été détaillées. Parmi ces techniques, l'électrochimie, la chromatographie et la spectrométrie sont retrouvées. Au sein des techniques spectrométriques, l'absorption IR, qui se décline en de nombreux montages, a été traitée de façon plus approfondie, et notamment la spectrométrie par rétroaction OF-CEAS.

A la lumière de cette partie bibliographique, il a ainsi pu être mis en évidence que les techniques spécifiques (électrochimie,

Introduction

The analysis of gaseous matrices with a variety of components both in large and trace quantities is analytically difficult, notably for the analysis of the minor elements. The choice of the most appropriate technique depends on the molecules to be determined, their quantity, the more or less complex nature of the matrix and the desired precision. The techniques currently used are mainly based on spectrometric measurements by Infra-Rouge (IR) absorption or in the Ultra-Violet (UV). Portable devices, used on site for the measurement of extracted samples, are simple to use, as are those using electrochemical cells or IR Non-Dispersive (IRND) cells. So-called "transportable" but more bulky equipment may be brought on site, such as a gas chromatograph (μ GC). Since 2000, some analytical laboratories specialized in gas analysis on industrial sites now use a mass spectrometer coupled with a μ GC in order to lower the limits of detection (LODs) and cover a wider range of gas components. Furthermore, constant technological progress has enabled the development of a gas chromatography device called process chromatography in extraction mode which is simpler and more compact than the other transportable devices. However, IR techniques have never ceased to improve since the first analysis norm (NF X 20-301 in 1978) to recently reach a very promising technique which is OF-CEAS (Optical Feedback - Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy; patent WO 03031949, 2003-04-17, M. Chenevier, J. Morville, D. Romanini).

It is in this context that the present study aims to evaluate the OF-CEAS technique for the analysis of multi-component gaseous matrices in industrial conditions. To achieve this, the study was divided in three parts. First, a bibliographic study focused on the present gas effluent analysis techniques. The second part was based on the feedback from experience of three industries which use ProCeas®. Finally, the third part was devoted to the results coming from the implementation on site and in the laboratory in order to evaluate the robustness of the method and equipment in terms of analytical and technical criteria.

PART I. BIBLIOGRAPHIC STUDY

The bibliographic study first considered the question of sampling, especially those using extraction mode analysis methods. In fact, the gaseous sample is taken at the sampling point and brought to the analyzer by a so-called sampling line. To maintain the integrity of the sample, the design of this line must limit on the one hand the interactions between the gaseous species and the material of the line, and on the other hand the presence of cold points which could condense the water and corrosive gases. For this, recommendations are given in the AFNOR NF X 20-251 (1982) norm for the «sampling devices and gas transfer to an analytical unit».

The different analytical techniques currently used on site for the analysis of 10 gaseous molecules targeted by the present study are CH_4 , CO , CO_2 , H_2O , H_2S , NO , NO_2 , N_2O , SO_2 , and SO_3 . Among these techniques, there are electrochemistry, chromatography and spectrometry. One of the spectrometric techniques is IR absorption, which can be has numerous set-ups, and one was considered more thoroughly, the spectrometry by OF-CEAS retroaction.

From the bibliographic study, it was shown that in theory the specific techniques (electrochemistry, chemiluminescence, IRND, UV-DOAS (UV – Differential Optical Absorption Spectroscopy), and UV-fluorescence) enable a good selectivity with LODs from ppb to ppm. The precision

chiluminescence, IRND, UV-DOAS, fluorescence UV) permettent en théorie une bonne sélectivité avec des limites de détection allant du ppb au ppm. La précision atteinte, selon les constructeurs, est également variable (2 à 5 % annoncés), ce qui suffit pour de nombreuses applications. Cependant, en l'absence d'études publiées sur l'analyse de gaz complexes par ces techniques, il faut rester vigilant quant à la précision "réelle" des mesures. En ce qui concerne les techniques plus polyvalentes, mais aussi plus complexes et plus coûteuses, il est possible de citer : la chromatographie gazeuse de process, la FTIR, l'IR photoacoustique, la TDLAS et l'OF-CEAS.

La GC de process s'est relativement bien adaptée aux besoins spécifiques des industries classiques (pétrochimie, cimenterie, gaz naturel, ...). Elle permet d'analyser avec précision de nombreux composés gazeux sans interférences. Cependant, cette technique nécessite l'utilisation de fluides gazeux de haute pureté. Les limites de détection annoncées sont de l'ordre du ppb ou du ppm en fonction du détecteur utilisé.

La TDLAS est aussi une technique intéressante dans la mesure où l'analyse peut se faire directement dans la conduite gazeuse, soit *in situ*. Elle permet d'analyser de nombreux gaz mais c'est une technique perturbée (comme toute technique optique *in situ*) par la présence de poussières soit fines soit en grande quantité. Les limites de détection (de l'ordre du ppm) avec cette technique *in situ* dépendent du trajet optique dans la conduite. L'analyse de composés gazeux absorbant en IR est également possible avec un détecteur photoacoustique. La mesure est rapide et très sensible (limite de détection de l'ordre de la dizaine de ppb).

La FTIR est une technique rapide, polyvalente et bien adaptée à l'analyse des gaz de combustion avec des limites de détection intéressantes pour certaines espèces allant jusqu'au ppb. Pour d'autres composés, la limite de détection est de l'ordre du ppm. Une quinzaine de composés peut être analysée simultanément dans les fumées. La FTIR permet l'analyse de très nombreux composés gazeux dans des matrices propres comme l'air : jusqu'à plus de 300 annoncés par l'entreprise Cerex. Cette technologie fonctionne donc plutôt bien sur des gaz chauds et secs. Les problèmes (sur la ligne de prélèvement et au niveau de la cellule de mesure) surviennent surtout dès que l'on passe sur des gaz chauds et humides. D'autre part, tous les appareils ne proposent pas l'analyse d'H₂S et, quand cette analyse est possible, il s'agit de la détection de traces dans l'air.

Enfin, la technique OF-CEAS, mise en œuvre de façon exclusive par le constructeur scientifique ap2e, peut analyser en continu des composés gazeux majeurs ou à l'état de trace parmi une quinzaine proposée actuellement. La résolution et la sensibilité sont les plus hautes connues à ce jour. Les lasers évoluant sans cesse, d'autres composés gazeux pourront probablement être analysables à l'avenir par cette technique (N₂, ...). La définition au montage des composés ciblés et de leur teneur est essentielle pour configurer un appareil sans interférences avec des diodes lasers adaptées. En effet, une diode laser permet l'analyse de seulement quelques composés. Il faut donc plusieurs diodes lasers pour couvrir un large panel d'espèces gazeuses. L'appareil accède ainsi à des raies fines, même de faible intensité, sans interférence due à l'absorption des autres constituants du mélange gazeux. Les limites de détection sont de l'ordre du ppb voire du sub ppb pour HF. La linéarité est annoncée comme vérifiée sur 5 à 6 décades. La technologie OF-CEAS et sa mise en œuvre dans le ProCeas semblent donc présenter de nombreux atouts pour l'analyse des majeurs et mineurs présents dans des gaz complexes. Aussi, la suite du rapport a eu pour objectif d'évaluer la méthode et l'appareillage en conditions industrielles : dans un premier temps, une synthèse des retours d'expérience de trois industriels sera présentée, dans un second temps, les résultats obtenus lors la mise en œuvre du ProCeas sur site et en

obtained, according to the constructors, is also variable (given as 2 to 5 %), which is sufficient for numerous applications. However, in the absence of any published studies on the analysis of gas complexes by these techniques, it is necessary to remain cautious with respect to the "real" precision of the measurements. For more versatile techniques, but also ones which are more complex and costly, it is possible to indicate the following: gas chromatography (GC) for processes, FTIR, photoacoustic IR, TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption spectroscopy) and OF-CEAS. Each will now be discussed.

GC for processes is relatively well-adapted to the specific needs of classical industries such as petrochemical, cement, and natural gas, etc. It enables precision analysis of numerous gaseous components without interferences. However, this technique requires high purity gaseous fluids. The LODs given are in the order of ppb or ppm depending on the detector used.

TDLAS is also an interesting technique to the extent where the analysis can be done directly in the gas line or in situ. It enables numerous gases to be analyzed but is also a disruptive technique (like all in situ optical techniques) due to the presence of either fine dusts/micro-particles or dusts in large quantities. The LODs (in the order of ppm) with this in situ technique depend on the optical trajectory in the gas line. Analysis of the gaseous components absorbing in the IR is also possible with a photoacoustic detector. The measurement is fast and very sensitive (LOD in the order of tens of ppb).

FTIR is a fast technique, versatile and well-adapted to the analysis of combustion gases with interesting LODs for certain species at ppb levels. For other components, the LOD is in the order of ppm. About 15 compounds can be analyzed simultaneously in the exhaust gases. FTIR enables the analysis of a large number of gaseous components in their matrices such as air. For instance, up to 300 is the number given by the Cerex company. This technology therefore functions well on hot and dry gases. Problems arise on the sampling line and at the measurement cell point when for the analysis of gases which are hot and wet. Furthermore, not all devices offer the analysis of H₂S and, when this analysis is possible, it only refers to trace detection in air.

Finally, the OF-CEAS technique, developed exclusively by the scientific constructor ap2e, can continuously analyze the major gaseous components or trace element concentrations out of 15 presently offered. The resolution and sensitivity are the highest known today. As laser technology continuously improves, other gaseous compounds will probably be analyzed by this technique in the future (N₂, etc). Defining the targeted compounds and their quantities are essential for the configuration of the apparatus without interference with adapted laser diodes. In fact, this type of diode enables the analysis of only some components. It is therefore necessary to use several to cover a wide range of gaseous species. The apparatus produces fine beams, even of low intensity, without interference due to the absorption of other constituents in the gaseous mixture. The LODs are in the order of ppb even sub-ppb for HF. The linearity given is over 5 to 6 decades. Use of the OF-CEAS technology in ProCeas® therefore seems to have numerous advantages for the analysis of major and minor compounds present in gaseous complexes.

PART II. INDUSTRIAL FEEDBACK

Feedback from three industrialists who use ProCeas was collected through telephone interviews or meetings which

laboratoire seront exposés, avec notamment l'évaluation de critères analytiques et techniques.

PARTIE II. RETOURS D'EXPERIENCE

Les retours d'expérience de trois industriels sur l'utilisation de ProCeas ont été recueillis lors d'entretiens téléphoniques ou de rencontres, préparés grâce à l'envoi d'un questionnaire. Tout d'abord, les différents contextes d'utilisation de la technologie ont été précisés. Ensuite, les principaux points ressortis de ces retours d'expérience ont été présentés et commentés, tels que : point forts, points de vigilance et points à améliorer ou évolutions souhaitées, comparaison avec les techniques concurrentes, et enfin quelques éléments relatifs aux coûts ont été donnés.

Points forts du ProCeas

Le prélèvement basse pression est présenté par le constructeur comme l'un des atouts de l'appareil. Les utilisateurs partagent cette opinion et sont sensibles aux avantages qu'il présente : aucun n'a rencontré de problèmes de condensation lors de la mise en œuvre du ProCeas.

D'autre part, les différents utilisateurs ont souligné que le ProCeas permet d'obtenir une mesure fiable, précise et rapide. Il apparaît d'utilisation facile, robuste, dans les conditions d'utilisation testées. Dans le cadre des mises en œuvre décrites par les industriels interrogés, il semble que les besoins en maintenance du ProCeas soient limités. Il présente aussi l'avantage de ne pas nécessiter de consommables, en particulier par rapport à la chromatographie : pas de colonne ni de gaz vecteurs.

La possibilité de connexion Ethernet pour une assistance à distance et un pilotage délocalisé ont été unanimement appréciés par les industriels utilisant cette fonctionnalité du ProCeas. Il est aussi intéressant de noter que, bien que le ProCeas ne soit pas conçu pour l'analyse de prélèvements, une telle utilisation de l'appareil est possible. Enfin la possible utilisation d'un multiplexeur permet d'analyser alternativement différentes voies, et évite ainsi l'achat de plusieurs baies d'analyse pour le suivi d'un effluent gazeux en différents points d'un process.

Points de vigilance sur l'utilisation du ProCeas

Si le ProCeas (configuration classique) est mis en œuvre dans un lieu où il n'est pas assuré que la température soit comprise entre 10 et 35 °C, il est impératif de prévoir une baie climatisée. Il est important de prendre en compte l'impact possible des conditions de fonctionnement non nominales du process sur le ProCeas afin d'anticiper d'éventuels problèmes sur la chaîne de mesure.

Dans le cas de mesure de NH₃, il est nécessaire de passer la ligne de prélèvement pour la réalisation de mesures ponctuelles à de faibles concentrations.

Enfin, il est également important de souligner que le transport du ProCeas doit être réalisé avec les plus grandes précautions, en particulier parce que les vibrations peuvent entraîner un décalage du laser et par conséquent nécessiter l'intervention d'ap2e pour la remise en état de fonctionnement de l'appareil.

Points à améliorer ou évolutions souhaitées

D'utilisation très aisée et ne nécessitant pas de qualification particulière, la configuration ProCeas est en revanche affaire de spécialiste et l'utilisateur n'a pas la main (ni la compétence, le plus souvent) pour en modifier les paramètres. Cet aspect, en particulier lorsque l'appareil est utilisé par des analystes habitués à intervenir sur l'ensemble de la chaîne de mesure, peut être frustrant et donner au ProCeas une image de « boîte noire ». Il peut notamment poser problème lorsque l'utilisateur

had been prepared beforehand by sending a questionnaire. First, the different contexts where this technology was used were defined. Then, the principal points from the feedback were presented and commented on, such as the strong points, points which required attention and points to improve or desired developments, comparison with other techniques, and finally some elements relative to the costs were given.

The advantages of ProCeas

Low pressure sampling is presented by the constructor as one of the advantages of the device. The people who use this equipment share this opinion. No-one had encountered problems of condensation when using ProCeas. In addition, the different operators highlighted that ProCeas enables reliable, precise and fast measurements. The device is easy to use, and is robust in the test conditions. For the setting up procedures described by the industrialists interviewed, it seems that the maintenance requirements of the ProCeas are limited. It also has the advantage of not requiring consumables, in particular with respect to the chromatography as there are no column or gas vectors.

The possibility of an Ethernet connection for remote support and operation from a distance were appreciated by all the industrialists using this function of ProCeas. It is also interesting to note that, even though ProCeas was not designed for occasional sample analysis, the device can be used for it. Finally, the possible use of a multiplexer enables different channels to be analyzed alternately, and this avoids the buying of several analysis bays for the follow-up of gaseous effluents at different points of the process.

Use of ProCeas requiring care

The ProCeas system (normal configuration) must be installed where the temperature is between 10 and 35 °C. If this is not the case, it is essential to have an air-conditioned room. It is important to take into account the possible impact of not optimal functioning conditions of the process on the ProCeas in order to anticipate any possible problems on the measurement chain.

For the measurement of NH₃, passivation of the sampling line is necessary for the realization of occasional measurements at low concentrations.

Finally, it is also important to highlight that transporting the ProCeas must be done with the greatest possible care, in particular because vibrations can lead to a misalignment of the laser and will consequently require recalibration by the ap2e company in order to return the device to its functioning state.

Points to be improved and desired developments

Even though the device is very easy use and no particular qualification is needed, configuration of the ProCeas must be done by a specialist and the user is often not sufficiently competent to modify the parameters. This aspect, when the apparatus is run by analysts used to working on the whole of the measurement chain, can be particularly frustrating and leaves the image of the ProCeas device as being a « black box ». It can notably cause problems when the user wants to update their machine, or adapt it to the analysis of new gases. This is not possible without the expertise and help from an ap2e specialist.

Finally, even if ProCeas appears to be an interesting tool for the follow-up of processes, it is not an analytical solution for the determination of unknown gases at the present time. It is possible to update the apparatus within certain limits, but this cannot be done without the help of an expert.

souhaite faire évoluer son appareil, ou suite à l'évolution des gaz qu'il analyse. Il n'est pas possible de s'affranchir de l'expertise et de l'assistance d'ap2e pour ces opérations.

Enfin, même si le ProCeas apparaît comme un outil intéressant pour le suivi de process, il n'est à l'heure actuelle pas une solution analytique pour le diagnostic de gaz inconnus. Il est possible de faire évoluer l'appareil avec des limites certaines, cela ne peut se faire sans l'expert.

PARTIE III. ETUDE EXPERIMENTALE

A la lumière de l'étude bibliographique et de ces retours d'expérience sur l'utilisation du ProCeas, il est apparu important d'éprouver la technique au travers d'une étude expérimentale en laboratoire et sur site avec une matrice gazeuse complexe, ce que propose la partie III du présent rapport.

Un appareil, initialement configuré pour réaliser des mesures d'H₂S dans une matrice biogaz (molécules ciblées : H₂S, CH₄, CO₂, O₂ et H₂O), a été mis en œuvre sur le site d'une Installation de Stockage des Déchets Non Dangereux (ISDND) pour l'analyse du biogaz avant et après traitement épuratoire (grâce à l'utilisation d'un multiplexeur), en amont de la plateforme de valorisation. Il a également été possible de modifier la configuration de l'appareil pour réaliser des mesures sur un gaz de combustion (mesure de CO₂, CO, O₂ et H₂O). Enfin, le ProCeas a été utilisé pour réaliser des mesures en laboratoire sur des mélanges de gaz de composition connue. Au travers de ces mises en œuvre sur site et en laboratoire, l'appareil a été évalué sur les critères analytiques que sont notamment la justesse, la précision, la linéarité et la robustesse analytique, mais aussi sur des critères techniques tels que la robustesse technique, l'inertie de la mesure, l'autonomie, le pilotage et l'exploitation des données. De plus, le ProCeas a été comparé à d'autres techniques, chromatographiques ou infrarouge.

Grâce à des mesures réalisées en laboratoire sur des mélanges H₂S/N₂ ou H₂S/CO₂/CH₄/N₂ au moyen de bouteilles étalon et d'un diluteur, la justesse, la précision et la linéarité du ProCeas ont été évaluées. La justesse de la mesure pour H₂S est très satisfaisante avec des écarts à la valeur vraie toujours inférieurs à 10% pour H₂S, que ce soit dans l'azote (écarts de l'ordre de 1% pour la gamme 150-2000 ppm) ou en matrice biogaz reconstituée (écart moyen de l'ordre de 4% sur la gamme de mesures), les écarts les plus importants étant observés pour les faibles teneurs (≤ 50 ppm, pour une gamme testée allant de 0 à 2000 ppm). Pour ce qui est de CO₂ et CH₄, les écarts à la valeur vraie sont plus élevés, et augmentent en descendant vers les plus faibles teneurs ; ils restent inférieurs à 10% sur la gamme 10-60% pour CH₄, sur la gamme 25-40% pour CO₂. Il semble que les écarts plus importants (> 50%) mesurés pour les faibles teneurs soient plus liés à l'incertitude du diluteur pour les fortes dilutions qu'au ProCeas.

En ce qui concerne la précision, les résultats obtenus sont également satisfaisants dans la mesure où la précision calculée est cohérente avec l'incertitude des bouteilles et celle du diluteur, sauf pour les très fortes dilutions (notamment teneur en H₂S < 10 ppm) : la précision est supérieure à 98% sur la gamme 10-2000 ppm pour H₂S, 0-40% pour CO₂ et 9-60% pour CH₄. A titre indicatif, la limite de quantification d'H₂S par le Proceas a été évaluée inférieure à 1 ppm. Enfin, les mesures fournies par le ProCeas sont linéaires pour H₂S, CO₂ et CH₄ sur les gammes testées, qui sont respectivement 0-2000 ppm, 0-40% et 0-60%, avec des coefficients de détermination supérieurs à 0,9900.

Pour ce qui est de la robustesse analytique, aucun effet matrice n'a été constaté sur matrice biogaz reconstituée en laboratoire lors de la détermination de la justesse et de la précision, en outre la comparaison de spectres obtenus sur biogaz réel avec

PART III. EXPERIMENTAL STUDY

From the bibliographic study and the feedback from ProCeas users, it was clear that it was important to test the technique with an experimental study in the laboratory and on site using a complex gaseous matrix. This work is presented in this part of the report.

A device, initially configured for realizing H₂S measurements in a biogas matrix (target molecules are H₂S, CH₄, CO₂, O₂ and H₂O), was used on the site of a Non-Dangerous Waste Storage Facility (ISDND) for the analysis (using a multiplexer) of biogas before and after treatment, before the valorization platform. It was also possible to modify the device configuration in order to realize measurements on a combustion gas (measurement of CO₂, CO, O₂ and H₂O). Finally, the ProCeas was used for measurements in the laboratory on gas mixtures of known composition. Through use on site and in the laboratory, it was possible to evaluate the device with the respect to the following analytical criteria: accuracy, precision, linearity and analytical robustness. We could also evaluate the technical criteria such as robustness, response dynamics, autonomy, operation and exploiting the data. Furthermore, the ProCeas was compared to other chromatographic and IR techniques.

From the measurements realized in the laboratory on mixtures of H₂S/N₂ or H₂S/CO₂/CH₄/N₂ using certified gas cylinders and a diluter, the accuracy, precision, and linearity of the ProCeas were determined. The measurement accuracy for H₂S was very satisfactory with the differences from the real values always below 10 % for H₂S, whether it was measured in nitrogen (difference in the order of 1 % for the 150-2000 ppm range) or in a reconstituted biogas matrix (average difference in the order of 4 % over the range of measurements). The largest differences were observed for low concentrations (≤ 50 ppm, for a tested range of 0 to 2000 ppm). For CO₂ and CH₄, the difference from the real values is greater, and increases with decreasing concentration. However, they remain below 10 % for the 10-60% range of CH₄, and over the 25-40% range of CO₂. For low concentration measurements, the largest difference (> 50%) seems to be due to the uncertainty in the diluter for strong dilutions rather than the ProCeas.

For the precision, the measurement results obtained were also satisfactory where the calculated precision is in agreement with the uncertainty of the gas cylinders and that of the diluter, except for very strong dilutions (notably for H₂S concentrations < 10 ppm). The precision is greater than 98% over the 10-2000 ppm range for H₂S, 0-40 % for CO₂ and 9-60 % for CH₄. For information, the limit of quantification (LOQ) for H₂S by ProCeas was determined as below 1 ppm. Finally, measurements given by ProCeas are linear for H₂S, CO₂ and CH₄ over the tested ranges, which are 0-2000 ppm, 0-40 % and 0-60 %, respectively, where the coefficients of determination are greater than 0.9900.

For the analytical robustness, no matrix effect was observed on the reconstituted biogas matrix in the laboratory during the determination of the accuracy and precision. Furthermore, comparison of spectra obtained with the real biogas and those obtained with H₂S in nitrogen confirm this observation. In addition, no influence of the sample flow rate on the measurement was observed, and no memory effect either. The response time of the device (zero point to a stable measurement) is less than 2 min for H₂S, CO₂, CH₄ and H₂O, and between 3 and 6 min for O₂; with the wide dynamic measurement range, a slight variation in the composition of the gas analyzed was

des spectres obtenus sur H₂S dans l'azote renforce ce constat. Par ailleurs, aucune influence du débit de l'échantillon sur la mesure n'a été constatée, aucun effet mémoire non plus. Le temps de réponse de l'appareil (point zéro à mesure stable) est inférieur à 2 min pour H₂S, CO₂, CH₄ et H₂O, compris entre 3 et 6 min pour O₂; la dynamique de mesure est grande, une faible variation de la composition du gaz analysé étant reflétée instantanément au niveau de la mesure grâce notamment à la vitesse sonore de prélèvement. Ces deux éléments font du ProCeas un appareil de très grande sensibilité. Enfin, aucune dérive de la mesure n'a été constatée sur 24 h d'analyse en continu (variation de 0,2%).

Les critères techniques ont pu être évalués lors de la mise en œuvre de l'appareil sur site, où il a été en fonctionnement continu pendant six mois. Son temps de stabilisation au démarrage est inférieur à 2 h. Par la suite, le ProCeas a montré une grande autonomie de fonctionnement, imputable à l'absence de consommables, à la très faible fréquence d'étalonnage préconisée (une fois par an) et au pilotage à distance qui permet de réduire les déplacements sur site au strict minimum. Pour ce qui est de la robustesse technique, tout d'abord, deux indicateurs de bon fonctionnement sont accessibles : l'un traduit le trajet optique des lasers, l'autre le rendement de la pompe d'aspiration et d'éjection des gaz. Il n'y a pas eu d'évolution significative de ces indicateurs sur la durée de la mise en œuvre de l'appareil, laissant présager l'intégrité des miroirs et de la pompe malgré l'analyse en continu d'un gaz corrosif. Ensuite, les lignes de prélèvement utilisées comprenaient chacune un fritté inox 2µm, une buse sonore entourée d'un manchon chauffant et un tuyau en PFA de 15 m. Il a été nécessaire de déboucher une buse (dépôt solide, complexes métalliques du soufre supposés), avec de l'air comprimé, une seule fois sur la durée de l'étude. Ceci constitue l'unique incident sur la ligne de prélèvement : aucun problème lié à la présence de poussières ou au caractère corrosif du gaz n'est survenu. De plus, aucun phénomène de condensation n'est apparu sur la chaîne de mesure dans les conditions de terrain (teneur en eau : 1 à 3 %v), pas même lors de la panne d'un manchon chauffant.

En laboratoire, le ProCeas a été soumis à dessein à des conditions d'échantillonnage avec risque de condensation de la vapeur d'eau : lorsque des gouttelettes se sont formées, les mesures d'H₂S et de CO₂ étaient faussées et un bouchage de la buse sonore s'est produit. Ceci souligne l'importance de l'utilisation d'une ligne de prélèvement adaptée au gaz analysé.

Enfin, durant la mise en œuvre du ProCeas sur site, son comportement lors d'incidents extérieurs à la chaîne analytique a pu être évalué. Ainsi, lors d'une panne du sécheur situé en amont du ProCeas, l'humidité du gaz analysé a atteint 3,5 %v sans que le fonctionnement de l'appareil ne soit perturbé. Plusieurs arrêts du moteur de valorisation du biogaz et donc de la circulation du gaz dans la canalisation n'ont pas eu plus de conséquence. Suite à une coupure électrique de quelques heures, l'appareil a redémarré automatiquement une fois le courant rétabli. Pour ce qui est des « conditions environnementales » de l'appareil, le ProCeas testé, situé dans un Algeco climatisé lors des fortes chaleurs, a été soumis à des températures s'échelonnant de 2 à 31 °C, et aucun dysfonctionnement n'a été constaté. Toutefois, il semble primordial, au vu des retours d'expérience, de placer le ProCeas dans une baie climatisée s'il n'est pas certain que les températures ambiantes restent dans la gamme 10-35 °C.

Enfin, le ProCeas, bien que conçu pour la mesure en ligne, peut être transporté (55 kg, dimensions : 60cm × 60cm × 20 cm) moyennant les précautions nécessaires, en particulier par rapport aux vibrations ou chocs susceptibles d'entraîner le décalage des lasers : le ProCeas a été déplacé du site de l'ISDND au laboratoire et remis en service sans problème.

reflected instantly in the measurement notably due to the sonic sampling speed. The latter two elements mean that ProCeas is a very sensitive device. Finally, no measurement drift was observed over the 24 h of continuous analysis (variation of 0.2%).

The technical criteria were evaluated during the use of the apparatus on site as it had been operating continuously for six months. The stabilization time from start-up is less than 2 h. Thereafter, the ProCeas device was shown to have excellent operational autonomy, attributable due to the absence of consumables, with a very infrequent need of calibration (once a year) and operation at a distance which enabled the number of inspection visits on site to be reduced to a strict minimum.

For the technical robustness, there are two indicators which help define the correct functioning of the device. One is the optical trajectory of the lasers, and the efficiency of the suction/ejection pump for the gases. There was no significant change in these indicators over the whole time the device was used, suggesting the good state of the mirrors and the pump even though they are used in the continuous analysis of a corrosive gas. The sampling lines each had a 2µm sintered stainless steel filter, a sonic nozzle with a heating envelope and a 15 m PFA tube. It was necessary to unblock a nozzle (solid deposit, thought to be sulfur-metal complexes), with compressed air, only once during the whole of the study. This is in fact the only incident on the sampling line. No problem connected with the presence of dusts or the corrosive character of the gas occurred. Furthermore, no condensation was observed on the measurement chain in the conditions on site (water concentration of 1 to 3 %v), not even when the heating envelope stopped working.

In the laboratory, the ProCeas was submitted to sampling conditions with risk of water vapor condensation. When the droplets formed, the H₂S and CO₂ measurements were inaccurate and a blockage of the sonic nozzle occurred. This highlights the importance of using a sampling line adapted to the gas analyzed.

Finally, during the use of ProCeas on site, its behavior during incidents occurring elsewhere on the site and not in the analytical chain could be evaluated. Thus, during the breakdown of a drier positioned before the ProCeas, the humidity of the gas analyzed reached 3.5 %v without the functioning of the device being affected. The biogas valorization motor stopped working several times but there was no consequence on the gas circulating in the tubing. Following a power cut of some hours, the device started up again automatically once the current was re-established. For the « environmental conditions » of the apparatus, the ProCeas device tested in an air-conditioned prefab structure, to observe its behavior during periods of high temperature, was subjected to temperatures from 2 to 31 °C, and no malfunctioning was observed. At the same time, it seems essential as seen from the industrial feedback, to place the ProCeas in an air-conditioned bay if it is not certain that the ambient temperatures will remain in the 10-35 °C range.

The ProCeas, which has been designed for on-line measurement, can be moved (55 kg, dimensions of 60cm×60cm×20cm) if the necessary precautions are taken, in particular with respect to the vibrations or shocks likely to lead to a misalignment of the lasers. For instance, the ProCeas was moved from the ISDND site to the laboratory and used again without any problems.

Concerning the control and piloting of the device, the internet connection of the unit enables the operator to follow

En matière de contrôle et de pilotage, la connexion internet de l'appareil permet à l'utilisateur de suivre les mesures (et ainsi de piloter le process), d'en modifier certains paramètres et de vérifier le bon fonctionnement de l'appareil, mais aussi à la société ap2e d'intervenir à distance si besoin (en particulier du fait que le paramétrage de la partie analyse n'est pas accessible à l'utilisateur). L'installation et l'utilisation de l'appareil nécessitent un faible degré de technicité, en revanche sa configuration (partie analyse) reste du domaine du spécialiste. Un écran tactile permet la visualisation des données en temps réel (en %v ou ppm selon composé) ainsi que l'accès aux divers menus de paramétrage de l'appareil et aux données stockées (durée minimum de 1 mois pour 1 mesure / seconde). L'extraction des données sous format texte peut se faire avec une clé USB, elles sont ensuite facilement exploitables sous Excel. La procédure d'étalonnage (1 point) est simple et rapide.

Des campagnes de mesures comparatives ont été réalisées en laboratoire et sur site, avec des méthodes chromatographiques ($\mu\text{GC}/\text{TCD}$ et GC/FPD) pour l'analyse du biogaz, et d'autres techniques pour le gaz de combustion (CO et CO_2 par InfraRouge Non Dispersif (IRND), O_2 paramagnétique et H_2O par condensation, analyses réglementaires). Pour ce qui est de la campagne réalisée en laboratoire, il ressort que le ProCeas est la technique la plus juste pour les mesures d' H_2S sur la gamme 0-2000 ppm, que ce soit dans l'azote ou dans la matrice biogaz reconstituée. Les techniques chromatographiques donnent tout de même des résultats cohérents avec l'incertitude sur la valeur vraie, avec un écart par rapport au ProCeas inférieur à 15 %, mais il n'est pas possible de faire des mesures correctes et concordantes sur toute la gamme avec le même appareil : le $\mu\text{GC}/\text{TCD}$ et le GC/TCD permettent de couvrir respectivement les gammes 50-2000 ppm et 0-50 ppm.

Le ProCeas est également plus juste que le $\mu\text{GC}/\text{TCD}$ pour les teneurs en CH_4 supérieures à 9 %v, en revanche, il tend à surestimer les teneurs en CO_2 (l'étalonnage initial a pu être mis en cause par la suite). Pour les faibles teneurs en CH_4 et CO_2 (< 3%v), les résultats donnés par le Proceas s'écartent significativement de la valeur vraie et le $\mu\text{GC}/\text{TCD}$ est plus juste.

En ce qui concerne les campagnes réalisées sur site, les mesures effectuées sur biogaz brut avec le ProCeas et les $\mu\text{GC}-\text{TCD}$ (celui du laboratoire et celui d'un prestataire extérieur) sont concordantes pour les composés suivis (H_2S , CO_2 , CH_4 et $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ n'est pas quantifié par $\mu\text{GC}-\text{TCD}$), sauf pour O_2 par rapport au $\mu\text{GC}/\text{TCD}$ du laboratoire (écart de 20% par rapport au ProCeas). En revanche, lors la mesure d' H_2S dans le biogaz traité, des écarts importants ont été observés (37 % avec le $\mu\text{GC}/\text{TCD}$ du prestataire extérieur, 17 % avec celui du laboratoire), sans qu'aucune explication à ces écarts ne puisse être fournie. En effet, l'examen des spectres du ProCeas, comme celui des chromatogrammes, n'a révélé aucune interférence sur la mesure d' H_2S et la valeur vraie n'est pas connue dans un gaz réel si bien qu'il n'est pas possible de déterminer quel appareil est le plus juste. De plus, les mesures ayant été concordantes en laboratoire, il est possible d'affirmer que la matrice complexe a une influence sur au moins l'une des deux techniques. Un étalonnage en matrice réelle pourrait probablement fournir les réponses aux questions en suspens.

Enfin, lors de la campagne de mesures comparatives réalisée sur gaz de combustion, le ProCeas donne des résultats cohérents par rapports aux autres techniques utilisées. L'écart le plus élevé a été obtenu pour CO_2 (25 %) et peut être expliqué à la fois par une légère tendance de l'appareil IRND à surestimer la teneur en CO_2 mais aussi par le fait que la configuration du ProCeas a été modifiée sur site pour réaliser ces mesures (modifications des paramètres d'analyse pour la mesure de CO_2 et CO) et que la calibration a été faite

the measurements (and so pilot the process), modify certain parameters and verify the correct functioning of the apparatus. It is also the opportunity for the ap2e company to intervene from a distance if necessary (in particular due to the fact that the parameter configuration of the analysis part is not accessible to the operator). The installation and operation of the device requires a small degree of technical knowledge, whereas its configuration (analysis part) remains the domain of the specialist. A touch screen enables visualization of the data in real time (in %v or ppm depending on the compound) as well as access to different parameter configuration menus of the apparatus and stored data (minimum time of 1 month with 1 measurement/second). The extraction of the data in a text format can be done using a USB key or memory stick. They are then easily exploited under Excel. Finally, the calibration procedure (1 point) is simple and fast.

Comparative measurement campaigns were realized in the laboratory and on site, using chromatographic methods ($\mu\text{GC}/\text{TCD}$ and GC/FPD) for the analysis of biogas, together with other techniques for the combustion gases (regulatory analyses: CO and CO_2 by IRND, paramagnetic O_2 and H_2O by condensation). For the analysis campaign in the laboratory, results showed that the ProCeas is the most accurate technique for measurements of H_2S over the range 0-2000 ppm, whether in nitrogen or in the reconstituted biogas matrix. The chromatographic techniques also gave the same results, consistent with the uncertainty in the real value, but with a difference with respect to the ProCeas less than 15 %. However, it is not possible to make good measurements which agree over the whole range with the same apparatus. For example, the $\mu\text{GC}/\text{TCD}$ and GC/TCD enabled to cover the ranges of 50-2000 ppm and 0-50 ppm, respectively.

The ProCeas is also more accurate than the $\mu\text{GC}/\text{TCD}$ for concentrations of CH_4 greater than 9 %v. However, the device tends to overestimate the concentrations of CO_2 (the initial calibration was found to be the cause for this). For low CH_4 and CO_2 concentrations (< 3%v), the results given by ProCeas deviate significantly from the real value, whereas the $\mu\text{GC}/\text{TCD}$ is more accurate.

Concerning the campaigns realized on site, the measurements made on the raw biogas with the ProCeas and both $\mu\text{GC}-\text{TCD}$ s (that of the laboratory and the other from an external supplier) gave similar results for H_2S , CO_2 , CH_4 and O_2 (H_2O cannot be quantified by $\mu\text{GC}-\text{TCD}$), except for O_2 with respect to the $\mu\text{GC}/\text{TCD}$ in the laboratory (a difference of 20% compared to the ProCeas). However, during the measurement of H_2S in the treated biogas, significant differences were observed (37% with the $\mu\text{GC}/\text{TCD}$ from the external supplier; 17 % with that of the laboratory) and no explanation for this can be given. In fact, analysis of the ProCeas spectra, as for those of the chromatograms, no interferences were observed on the measurement of H_2S and the real value is not known in a real gas so it is not possible to determine which apparatus is the most accurate. Furthermore, as all the measurements were in agreement in the laboratory, it is possible to say that the complex matrix has an influence on at least one of the two techniques. Calibration in a real matrix would probably give the answers to these questions.

Finally, for the comparative measurement campaign realized on combustion gases, the ProCeas gave similar results to the other techniques. The largest difference was obtained for CO_2 (25 %) and this can be explained first by a slight tendency for the IRND apparatus to overestimate CO_2 concentration and secondly, by the fact that the configuration of the ProCeas had been modified on the site

théoriquement : un étalonnage avec une bouteille étalon aurait été souhaitable.

Conclusion

Tout l'enjeu des analyseurs de matrices complexes est de pouvoir analyser avec précision un composé gazeux majeur ou mineur sans interférence avec les nombreux autres composés présents. Dans cette optique, l'amélioration de la résolution spectrale et de la sensibilité grâce à la technique spectrométrique OF-CEAS, permet en effet l'analyse en continu de composés gazeux majeurs ou à l'état de trace parmi une quinzaine proposée actuellement. La résolution et la sensibilité sont les plus hautes connues à ce jour. L'appareil accède ainsi à des raies fines, même de faible intensité, sans interférence due à l'absorption des autres constituants du mélange gazeux. Selon le constructeur et comme l'ont confirmé les retours d'expériences ainsi que l'étude expérimentale réalisée, les limites de détection sont de l'ordre du ppb, la linéarité est vérifiée sur 4 à 5 décades. D'autre part, même en présence de poussières, de vapeur d'eau et/ou de gaz corrosifs, le ProCeas a pu fonctionner normalement et fournir des résultats corrects, grâce à l'utilisation de matériaux résistants et d'une ligne de prélèvement basse pression comprenant une buse sonique pouvant éventuellement être chauffée.

Enfin, l'analyse en continu du biogaz sur site, avant et après traitement épuratoire a montré que le ProCeas est un outil de choix pour le suivi et le monitoring de procédés : il a permis de suivre l'efficacité du traitement et de gérer le process en conséquence, mais également d'identifier des incidents en d'autres points de l'installation (détection panne sécheur, détection arrêt moteur de valorisation), de générer des connaissances sur la qualité du biogaz (brut ou traité) auxquelles des mesures ponctuelles ne donnent pas accès. Sa robustesse technique et analytique ainsi que son pilotage à distance constituent des atouts incontestables.

to make these measurements (modifications of the analysis parameters for the measurement of CO₂ and CO) and that the calibration had been made theoretically: calibration with a certified gas cylinder would therefore have been useful.

Conclusion

To conclude, the main difficulty for analyzers of complex matrices is to be able to analyze a major or minor gaseous compound with precision without interference with a number of other compounds present. However, it has been shown that the improvement of spectral resolution and sensitivity of the OF-CEAS spectrometric technique enables the continuous analysis major gaseous compounds or in trace quantities among the 15 offered at the moment. The resolution and sensitivity are the highest known today. The apparatus uses fine beams, even of low intensity, without interference due to the absorption of other constituents in a gaseous mixture. From the constructor and as confirmed by the industrial feedback as well as the experimental study in the laboratory, the LODs of the ProCeas device are in the order of ppb, and the linearity was determined over 4 to 5 decades. Furthermore, even in the presence of dusts, water vapor and/or corrosive gases, the ProCeas was able to function normally and gave good results, because of the use of resistant materials for the low pressure sampling including a sonic nozzle which could be heated if necessary.

The continuous analysis of the biogas on site, before and after treatment, showed that the ProCeas is also a good tool for process monitoring. In fact, it enabled to follow the treatment efficiency and consequently manage the process, but also identify the incidents in other parts of the installation (detection of the drier breakdown, and stopping of the valorization motor). In addition, using this technique leads to knowledge of the biogas quality (raw and treated) which occasional measurements do not give access to. The technical and analytical robustness of the ProCeas technique as well as the ability to pilot the unit from a distance constitute without a doubt major advantages.