

# Méthodes de mesurage des polluants rejetés à l'atmosphère ou dans les eaux

*Surveillance des rejets de polluants organiques  
et inorganiques dans les milieux fluides*

*Métrologies existantes et en développement*



C4H5O2\_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000 1392.000 1  
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2

## **METHODES DE MESURAGE DES POLLUANTS REJETES A L'ATMOSPHERE OU DANS LES EAUX**

Surveillance des rejets de polluants organiques  
et inorganiques dans les milieux fluides.  
Métrologies existantes et en développement

### **RAPPORT FINAL**

juin 2013

**B. LEPOT, J. POULLEAU - INERIS**

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**, Méthodes de mesurage des polluants rejetés à l'atmosphère ou dans les eaux. Surveillance des rejets de polluants organiques et inorganiques dans les milieux fluides. Métrologies existantes et en développement, 2013, 548 p, n°11-0142/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)  
[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

© RECORD, 2013

## Résumé de l'étude

Le mesurage des concentrations et des flux de polluants rejetés à l'atmosphère ou dans les eaux est un élément important dans le processus de compréhension de fonctionnement d'une installation, de son pilotage et de la remontée d'information de ces émissions auprès des autorités, permettant une évaluation robuste de l'impact et des risques sanitaires induits par l'installation.

Cette étude se présente sous la forme d'un ouvrage en deux parties :

1. La première partie rappelle le contexte réglementaire qui fixe les composés à mesurer et les niveaux de concentrations à atteindre ainsi que les modalités de surveillance et de rapportage des émissions aux autorités (chapitres 1 à 5).

Les chapitres 6 et 7 décrivent les bonnes pratiques en termes de stratégie d'échantillonnage afin d'atteindre des exigences de représentativité spatiale et temporelle acceptable avant de décrire les familles de méthodes disponibles avec leur points forts et points sensibles (méthodes manuelles, semi continues et continues) puis les principales techniques de mesurages existantes ou en voie de développement pour l'air et l'eau respectivement.

Le chapitre 8 aborde les différentes approches pour estimer l'incertitude de mesure associé à un résultat de mesurage individuel ainsi que des propositions pour estimer l'incertitude associée à un résultat cumulé. Il décrit en outre le processus de certification des méthodes de mesurage automatique. Quel que soit l'objectif des mesurages poursuivi et quel que soit l'opérateur, le recours à des matériels certifiés est une réelle garantie d'obtention de résultats de qualité.

2. La seconde partie de cet ouvrage permettra au lecteur de consulter selon le milieu (polluant rejeté à l'atmosphère ou polluant rejeté dans les eaux) des fiches techniques pour chacun des polluants qui l'aideront à sélectionner une méthode de mesurage adaptée à son objectif de mesurage.

Pour les polluants rejetés dans l'atmosphère, 16 fiches techniques ont été réalisées. Elles concernent les composés suivants : O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, COVT, HCl, HF, Hg, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, poussières (TSP), HAP, PCDD/PCDF, COV spécifiques, composés soufrés réduits.

**MOTS CLES** : mesurage – polluants – air – eau – émission – réglementation – surveillance – incertitude – prélèvement – représentativité

## Summary of the review

Measurement of concentrations and flows of pollutants emitted to the atmosphere or in water is an important element to understand how the facility works and how it can be managed, and for the information feedback to the authorities, enabling a robust assessment of the impact and health risks associated with the installation.

This review comes in the form of two parts:

1. The first part recalls the regulatory context which sets compounds to be measured and concentration levels to be met and how monitoring and reporting emissions to the authorities must be handled (chapters 1-5).

Chapters 6 and 7 describe the best practices in terms of sampling strategy to achieve spatial and temporal representativeness requirements acceptable before describing the families of methods available with their advantages and drawbacks (continuous, semi-continuous and manual methods), then the main techniques of existing measurement methods or methods under development for air and water respectively.

Chapter 8 discusses the different approaches to estimate the uncertainty of measurement associated with the result of an individual measurement as well as proposals to estimate the uncertainty associated with a cumulative measurement. It also describes the process of certification of automatic measurement methods.

2. The second part of this review will help the reader to consult technical sheets created for each pollutant (emitted to the atmosphere or in water) which will assist him to select a method of measurement suitable for its objective measurement.

For pollutants emitted to the atmosphere, 16 technical sheets were elaborated. They concern the following compounds: O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, TVOC, HCl, HF, Hg, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, dust (TSP), PAH, PCDD/PCDF, VOC compounds, reduced sulfur.

For technical sheets on pollutants emitted into water, two types of sheets have been developed:

- Sheets for the index parameters: 16 parameters are concerned. It consists in: pH, conductivity, TOC, cod, BOD, turbidity, phenol index, total hydrocarbons, total cyanide, free cyanide, AOX, chromium VI, total nitrogen, total phosphorus and fluorides.
- Sheets for substances (pollutants): 38 substances or family of substances are concerned : alkylphenols, BTEX, chlorobenzenes, chlorophenols, COHV, BDE, PAHs, metals, organometallic, pesticides, phthalates, PCB and chloroalkanes.

**KEY WORDS**: measurement – pollutant – water – air – emission – regulation – uncertainty – sampling – representativity – monitoring.

## Glossaire

<b>AES (OES)</b>	Spectrométrie d'émission atomique
<b>AMS</b>	Système de surveillance continu des émissions (Automatic Measuring System)
<b>AQUAREF</b>	Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques, né de la nécessité de renforcer l'expertise française dans le domaine de la surveillance des milieux aquatiques à partir de la mise en réseau des compétences et des capacités de recherche des cinq établissements publics directement concernés : BRGM, IFREMER, INERIS, IRSTEA, LNE.
<b>AOX</b>	Composés organiques halogénés adsorbables
<b>AST</b>	Test Annuel de Surveillance (Annual Surveillance Test)
<b>ASV</b>	Anodic stripping voltammetry (Voltammétrie à redissolution anodique)
<b>BREF</b>	Document de référence sur les MTD (BAT Ref. Doc)
<b>BTEX</b>	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène
<b>CEN</b>	Comité Européen de Normalisation
<b>CFA</b>	Continuous flow analysis (Analyse en flux continu)
<b>CFC</b>	Chlorofluocarbure
<b>COHV</b>	Composés organiques hautement volatils
<b>COT</b>	Carbone organique total
<b>COV</b>	Composés organiques volatils
<b>CSV</b>	Cathodic stripping voltammetry (Voltammétrie à redissolution cathodique)
<b>DBO</b>	Demande biochimique en oxygène
<b>DCE</b>	Dichloroéthane – 1,2
<b>DCE</b>	Directive cadre eau
<b>DCM</b>	Dichlorométhane
<b>DCO</b>	Demande chimique en oxygène
<b>DEHP</b>	Di(2-ethylhexyl)phtalate
<b>DEI</b>	Directive sur les émissions industrielles
<b>DGIC</b>	Directive sur les Grandes Installations de Combustion
<b>DID</b>	Directive sur l'Incinération des Déchets
<b>ECD</b>	Détecteur à capture d'électrons
<b>EPER</b>	European Pollution Prevention and Control
<b>E-PRTR</b>	Registre Européen des Rejets et des Transferts de Polluants <a href="http://prtr.ec.europa.eu">http://prtr.ec.europa.eu</a>
<b>F-AAS</b>	Spectrométrie d'absorption atomique par flamme
<b>FIA</b>	Flow injection analysis (Injection en flux continu)
<b>FID</b>	Détecteur à ionisation de flamme
<b>FNADE</b>	Fédération Nationale des Activités de la Dépollution et de l'Environnement
<b>FPD</b>	Détecteur photomètre de flamme
<b>GC</b>	Chromatographie gazeuse
<b>GCHR</b>	Chromatographie gazeuse haute résolution

<b>GEREP</b>	Registre des données relatives aux émissions de polluants dans l'air, l'eau, le sol et les déchets des installations classées, saisies par l'exploitant sur le site Internet : <a href="http://www.declarationpollution.ecologie.gouv.fr">http://www.declarationpollution.ecologie.gouv.fr</a>
<b>GF-AAS</b>	Spectrométrie d'absorption atomique par four graphite
<b>GH</b>	Génération d'hydrures
<b>GIC</b>	Grande Installation de Combustion
<b>GIDAF</b>	Gestion Informatisée des Données d'Autosurveillance Fréquentes <a href="https://gidaf.developpement-durable.gouv.fr">https://gidaf.developpement-durable.gouv.fr</a>
<b>HAP</b>	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
<b>HCB</b>	Hexachlorobenzène
<b>HCH</b>	Hexachlorocyclohexane
<b>HCN</b>	Acide cyanhydrique
<b>HFC</b>	Hydrofluorocarbure
<b>HPLC</b>	Chromatographie liquide haute performance
<b>IC</b>	Intervalle de confiance
<b>ICP</b>	Inductively coupled plasma
<b>ICPE</b>	Installation Classée pour la Protection de l'Environnement : installation fixe dont l'exploitation présente des risques pour l'environnement. Exemples : usines, élevages, entrepôts, carrières, etc. (définition d'une ICPE est donnée par le Livre V, Titre I, art. L 511-1 du Code de l'environnement (ancienne loi du 19 juillet 1976)). Pour savoir si une installation est soumise à cette réglementation, il faut se référer à la nomenclature qui, dans sa dernière version, se présente sous la forme d'une liste de substances et d'activités auxquelles sont affectés des seuils - quantité de produits, surface de l'atelier, puissance des machines, nombre d'animaux, etc. - (décret du 20 mai 1953).
<b>IPPC</b>	Integrated Pollution Prevention and Control
<b>iREP</b>	Registre français des émissions polluantes sur Internet Ce site a été créé pour faciliter l'accès au public à l'information en matière d'environnement en ce qui concerne les émissions dans l'eau, dans l'air et dans le sol ainsi que la production et le traitement de déchets dangereux et non dangereux des installations industrielles, des stations d'épuration urbaines de plus de 100 000 équivalents habitants et des élevages. Ce registre est constitué des données déclarées chaque année par les exploitants <a href="http://www.Pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/REP/index.php">http://www.Pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/REP/index.php</a>
<b>LD</b>	Limite de détection
<b>LQ</b>	Limite de quantification
<b>MES</b>	Matières en suspension
<b>Mesurage</b>	Processus consistant à obtenir expérimentalement une ou plusieurs valeurs que l'on peut raisonnablement attribuer à une grandeur. Un mesurage suppose une description de la grandeur compatible avec l'usage prévu d'un résultat de mesure, une procédure de mesure et un système de mesure étalonné fonctionnant selon la procédure de mesure spécifiée, incluant les conditions de mesure.
<b>Mesurage manuel</b>	Mesurage mis en œuvre ponctuellement où les composés à analyser sont piégés dans un récipient ou collectés : sur un média filtrant pour la phase particulaire et dans une solution d'absorption ou support solide d'adsorption pour la phase gazeuse dans le cadre des émissions atmosphériques dans un flacon dans le cadre des effluents liquides. Les mesurages manuels fournissent un résultat correspondant à une valeur moyenne sur la période de prélèvement.
<b>Mesurage automatique</b>	Mesurage assuré par un appareillage automatique délivrant en continu ou en semi continu

<b>Mesurage cumulatif</b>	Mesurage manuel où l'accumulation du polluant sur le support de prélèvement est proportionnelle au débit et au temps de prélèvement.
<b>MR</b>	Matériau de référence
<b>MS</b>	Spectrométrie de masse
<b>MSHR</b>	Spectrométrie de masse haute résolution
<b>MTD</b>	Meilleure Technique Disponible (en anglais BAT : Best Available Technique)
<b>MTD</b>	Meilleure technique disponible
<b>NF3</b>	Trifluorure d'azote
<b>NPD</b>	Détecteur thermo-ionique
<b>NQE-CMA</b>	Norme de qualité environnementale – Concentration maximale admissible
<b>NQE-Moy</b>	Norme de qualité environnementale – Concentration moyenne annuelle
<b>NT</b>	Azote total (total nitrogen)
<b>PBDE (BDE)</b>	Polybromodiphényléther
<b>PCB</b>	Polychlorobiphényle
<b>PCF</b>	Polyfluorocarbone
<b>PCP</b>	Polychloropropène
<b>pH</b>	Potentiel hydrogène
<b>PNSE</b>	Plan National Santé Environnement
<b>PRTR</b>	Registre européen des rejets et transferts de polluants
<b>PT</b>	Phosphore total
<b>QAL</b>	Niveau d'assurance qualité (Quality Assurance Level) – abréviation utilisée dans la norme NF EN 14181 sur l'assurance Qualité des AMS
<b>RSDE</b>	Réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux
<b>SPE</b>	Extraction en phase solide
<b>SRM</b>	Méthode de référence normalisée (Standardized Reference Method)
<b>ST-DCO</b>	Demande chimique en oxygène, méthode à petite échelle en tube fermé
<b>TCB</b>	Tetrachlorobenzène
<b>TCE</b>	Tetrachloroéthylène
<b>TCM</b>	Tetrachlorométhane
<b>VLE</b>	Valeur Limite d'Emission

Tome 1

**Rapport principal**



# TABLE DES MATIERES

## TOME 1

<b>1. Réglementation française et internationale</b>	<b>11</b>
<b>2. Législation des installations classées pour la surveillance des rejets atmosphériques et liquides des installations classées</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Arrêté du 20/09/02 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux</b>	<b>13</b>
2.1.1 Généralités	13
2.1.2 Les exigences de surveillance pour les polluants organiques et/ou minéraux	13
2.1.3 Les valeurs limites d'émission à l'atmosphère	17
2.1.4 Les valeurs limites des rejets dans l'eau	19
2.1.5 Information de l'inspection des installations classées sur le fonctionnement de l'installation	20
<b>2.2 Arrêté du 31/01/08 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets</b>	<b>22</b>
<b>2.3 Etude sur les substances rejetées à l'atmosphère présentes en incinération</b>	<b>25</b>
<b>2.4 Action nationale de Recherche et de Réduction des rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux (RSDE) et rapportage aux autorités.</b>	<b>25</b>
<b>3. Législation sur l'agrément des organismes de contrôle</b>	<b>29</b>
<b>3.1 Arrêté du 11 mars 2010 portant modalités d'agrément des laboratoires ou des organismes pour certains types de prélèvements et d'analyses à l'émission des substances dans l'atmosphère</b>	<b>29</b>
<b>3.2 Arrêté du 15 octobre 2011 relatif aux modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement</b>	<b>30</b>
<b>4. Arrêté du 7 juillet 2009 relatif aux modalités d'analyse dans l'air et dans l'eau dans les ICPE et aux normes de référence</b>	<b>32</b>
4.1 Normes de référence pour l'analyse dans l'air à l'émission des sources fixes	32
4.2 Normes de référence pour l'analyse dans l'eau	33
<b>5. Surveillance de l'impact sur l'air ambiant et le milieu aquatique.</b>	<b>35</b>
<b>6. Les mesurages des émissions atmosphériques de gaz et particules</b>	<b>40</b>
<b>6.1 Les différents types de méthodes de mesurage et leur capacité à réaliser des mesurages cumulatifs représentatifs</b>	<b>40</b>
6.1.1 L'impact de l'évolution réglementaire sur les méthodes mises en jeu	40
6.1.2 Les contraintes des mesurages à l'émission	40
6.1.3 Sections de mesurage et représentativité des mesures	41
6.1.4 Les différents types de méthodes de mesurage à l'émission des sources fixes	44
<b>6.2 Les mesurages manuels cumulatifs ou non</b>	<b>46</b>
6.2.1 Descriptifs des mesurages	46
<b>6.3 Les mesurages semi-continus</b>	<b>55</b>
<b>6.4 Les mesurages automatiques en continu</b>	<b>56</b>

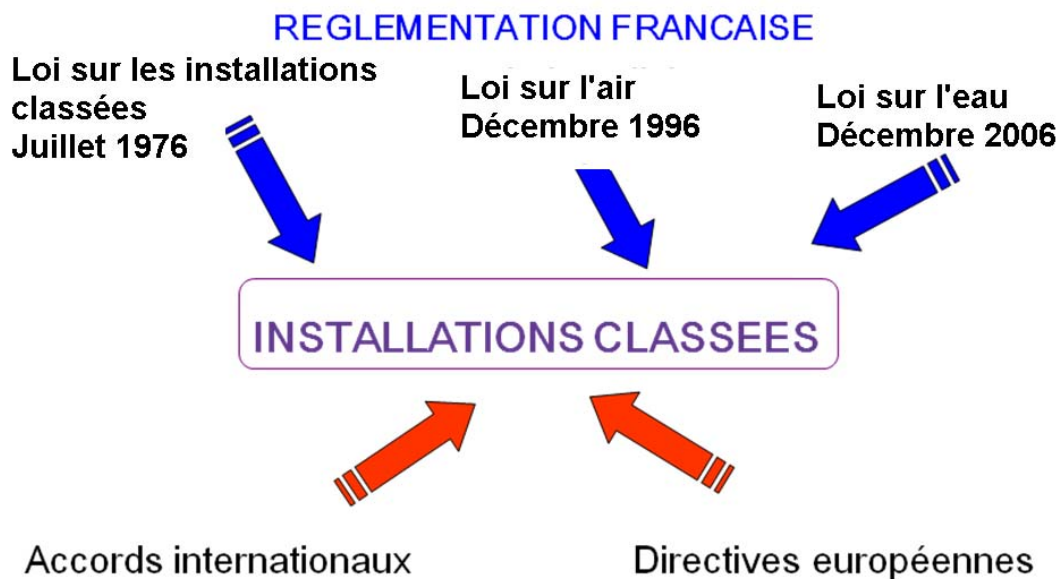
6.4.1	Les procédures d'assurance qualité accompagnant l'autosurveillance en continu des rejets atmosphériques canalisés (norme NF EN 14181)	56
6.4.2	Les différentes méthodes de prélèvement des méthodes automatiques	58
6.4.3	Les principes d'analyse des gaz et particules	63
<b>7.</b>	<b>Les mesurages des rejets dans les milieux liquides</b>	<b>114</b>
7.1	Définition de la chaîne de mesurage	114
7.2	Les différents types de méthodes de mesurage et leur capacité à réaliser des mesurages cumulatifs représentatifs	115
7.2.1	Les contraintes des mesurages des rejets liquides	115
7.2.2	Sections de mesurage et représentativité des mesurages	115
7.2.3	Les différents types de méthodes de mesurage dans les rejets liquides	118
7.3	Les mesurages (extractifs ou non) avec mesurage en ligne	122
7.3.1	Les procédures d'assurance qualité accompagnant l'autosurveillance en continu des rejets liquides	122
7.3.2	La vérification de la bonne installation du dispositif de mesurage et d'étalonnage par un organisme accrédité	126
7.3.3	Le suivi du bon fonctionnement et la maîtrise de la dérive du dispositif de mesurage	126
7.3.4	Les différentes méthodes d'échantillonnage des méthodes automatiques	128
7.4	Les mesurages manuels cumulatifs ou non	132
7.4.1	Descriptifs des mesurages	132
7.5	Méthode de mesurage émergente : l'échantillonneur passif	154
7.5.1	Introduction	154
7.5.2	Principe général	155
7.5.3	Appareillages	155
<b>8.</b>	<b>Les caractéristiques de performance des méthodes</b>	<b>162</b>
8.1	Incertitude associée à un résultat de mesurage :	162
8.1.1	Budget d'incertitudes (approche GUM)	163
8.1.2	Carte de contrôle (approche ISO 5725, XPT90-220)	164
8.1.3	Essais interlaboratoires (approche ISO 5725, XPT90-220)	164
8.2	Dispositifs de surveillance des rejets	165
8.2.1	Rejets atmosphériques : système européen d'approbation de type / certification (cf. EN 15267) : un outil précieux de vérification de la capacité métrologique des appareils	165
8.2.2	Rejets aqueux : système européen de vérification de la capacité métrologique des appareils en élaboration	172
8.3	L'utilisation actuelle des données de l'autosurveillance : qualité et à quelles fins ?	174
8.3.1	Qualité : le problème de la représentativité des résultats et l'incertitude de mesurage associée à un résultat cumulatif ou moyenné.	174
8.3.2	A quelles fins ? Pour connaître l'impact sur l'environnement, la santé des riverains ou pour un simple enregistrement en vue du contrôle de la conformité de l'installation et l'établissement des registres d'émission ?	177
<b>9.</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>180</b>
9.1	La caractérisation des polluants atmosphériques à l'émission	180
9.2	La caractérisation des polluants aqueux	181
<b>10.</b>	<b>Bibliographie air</b>	<b>183</b>
<b>11.</b>	<b>Bibliographie eau</b>	<b>185</b>
<b>12.</b>	<b>Liste des annexes</b>	<b>193</b>

## **CONTEXTE REGLEMENTAIRE**

# 1. REGLEMENTATION FRANÇAISE ET INTERNATIONALE

Les modalités de surveillance des rejets atmosphériques et liquides des installations classées, telles que les composés à contrôler, les Valeurs Limites d'Emission, comment sont réalisés la surveillance et les contrôles, sont définis par la réglementation.

Ainsi, chaque installation classée du territoire français fait l'objet d'un arrêté spécifique dont le contenu résulte des exigences nationales concernant le secteur d'activité (rubrique - cf. définition de ICPE, dans glossaire). La réglementation française elle-même résulte des engagements pris aux niveaux de la commission européenne et internationale.



## REGLEMENTATION EUROPEENNE ET INTERNATIONALE

Du point de vue des engagements internationaux il faut signaler principalement la Convention de Genève de 1979 sur la pollution transfrontière, la Convention de Vienne de 1985 sur la protection de la couche d'ozone et la Convention de Rio de 1992 sur les changements climatiques.

Du point de vue des engagements européens l'état français a établi les transpositions nécessaires des Directives européennes en ce qui concerne :

- **les autorisations d'exploitation :**

**Niveau européen**

- Directive 2008/1/CE IPPC Législation des installations classées
  - MTD (ou BAT)
  - BREFs (BAT Ref. Doc)
- Directive Seveso II 96/82/CE

**Niveau français**

(Remplace la Directive 96-61)  
arrêté intégré du 02/02/1998  
arrêté du 29/06/2004  
bilans de fonctionnement  
arrêté du 10/05/2000

- **La réduction des émissions :**

- **Niveau européen**

- Directive COV 1999/13/CE
    - Directive incinération 2000/76/CE



- **Niveau français**

- Amendement COV 29/05/2000



- Arrêtés incinérations

- Déchets ménagers 20/09/02
      - Déchets industriels 20/09/02



- Arrêtés GIC (en cours de révision)

- Installations nouvelles 20/06/02
      - Installations existantes 30/07/03

- Circulaire du 12/09/2006 : AQ des AMS

- Directive NEC 2001/81/CE



- Arrêté du 08/07/03

Nota : La Directive 2010/75/CE du 24 novembre 2010 relative aux émissions industrielles (prévention et réduction intégrées de la pollution) désignée DEI dans le présent document suivant les conclusions des communications de la Commission du 21 septembre 2005 concernant la stratégie thématique sur la pollution atmosphérique assure une refonte de la législation relative aux installations industrielles afin de simplifier et d'explicitier les dispositions existantes, de réduire les charges administratives inutiles. Elle remplace donc les directives sur l'incinération des déchets (2000/76/CE) et sur les grandes installations de combustion (2001/80/CE) désignées respectivement DID et DGIC dans le présent document.

- **Les inventaires des émissions**

- **Niveau européen**

- Décision **EPER (1997)**
      - Inventaire d'émissions
      - Information du public
    - Règlement CE 166/2006 E-PRTR
      - Registre européen et déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets
      - Information du public



- **Niveau français**

- Arrêté du 24 décembre 2002



- Arrêté du 31 janvier 2008 abroge et se substitue à l'arrêté du 24/12/2002

## **2. LEGISLATION DES INSTALLATIONS CLASSEES POUR LA SURVEILLANCE DES REJETS ATMOSPHERIQUES ET LIQUIDES DES INSTALLATIONS CLASSEES**

Les Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) sont des installations qui peuvent présenter des dangers ou points sensibles pour la commodité du voisinage, la santé, la sécurité et la salubrité publiques, l'agriculture, la protection de la nature et de l'environnement ou la conservation des sites et des monuments (art. L511.1 du Code de l'Environnement).

Elles font l'objet d'une réglementation spécifique dont les fondements datent de la loi du 19 juillet 1976 sur les installations classées, désormais codifiée dans des articles du titre I du livre V du Code de l'Environnement (partie législative).

### **2.1 Arrêté du 20/09/02 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux**

#### **2.1.1 Généralités**

##### **Article 1**

L'arrêté a fait l'objet de modifications par l'Arrêté du 3 août 2010 qui stipule dans son article premier que "les installations doivent être conçues afin de permettre un niveau d'incinération aussi complet que possible tout en limitant les émissions dans l'environnement, notamment par la mise en œuvre de technologies propres et l'utilisation de techniques de valorisation et de traitement des effluents et des déchets produits, selon les meilleures techniques disponibles à un coût économiquement acceptable, en s'appuyant, le cas échéant, sur les documents de référence, et en tenant compte des caractéristiques particulières de l'environnement d'implantation."

##### **Article 17**

"Les installations d'incinération sont conçues, équipées, construites et exploitées de manière à ce que les valeurs limites fixées à l'annexe 1 ne soient pas dépassées dans les rejets gazeux de l'installation.

Les installations de co-incinération sont conçues, équipées et exploitées de manière à ce que les valeurs limites fixées à l'annexe II ou déterminées conformément à l'annexe II ne soient pas dépassées dans les rejets gazeux."

#### **2.1.2 Les exigences de surveillance pour les polluants organiques et/ou minéraux**

##### **2.1.2.1 Organisation : qui fait quoi ?, exigences en termes de durée et de fréquence**

L'**Article 28** de l'arrêté du 20 septembre 2002, modifié par Arrêté du 3 août 2010, article 8 définit les modalités de la « Surveillance des rejets atmosphériques ». Il donne la liste des polluants à mesurer en continu par ses soins et ceux pour lesquels il doit faire intervenir un laboratoire accrédité ou agréé et avec quelle fréquence. La durée des mesurages n'est pas abordée et les méthodes de mesurages en continu non imposées.

"L'exploitant doit mettre en place un programme de surveillance des rejets atmosphériques de ses installations. Les mesurages sont effectués sous la responsabilité de l'exploitant et à ses frais dans les conditions fixées par l'arrêté préfectoral d'autorisation, qui sont au moins celles qui suivent. Des fréquences supérieures peuvent être définies par l'arrêté d'autorisation lorsque la sensibilité du milieu récepteur le justifie.

L'exploitant doit réaliser le mesurage en continu des substances suivantes :

- poussières totales ;
- substances organiques à l'état de gaz ou de vapeur exprimées en carbone organique total (COT);
- chlorure d'hydrogène, fluorure d'hydrogène et dioxyde de soufre ;
- oxydes d'azote et, le cas échéant, ammoniac en cas de traitement des oxydes d'azote par injection de réactifs azotés.

Il doit également mesurer en continu dans les gaz de combustion :

- le monoxyde de carbone ;
- l'oxygène et la vapeur d'eau.

#### **a) Dispositions générales**

L'exploitant doit, en outre, faire réaliser par un organisme accrédité par le Comité français d'accréditation (COFRAC) ou par un organisme signataire de l'accord multilatéral pris dans le cadre de la coordination européenne des organismes d'accréditation ou par un organisme agréé par le ministère en charge de l'inspection des installations classées, s'il existe, deux mesures par an de l'ensemble des paramètres mesurés en continu et en semi-continu.

L'exploitant d'une installation d'incinération doit enfin faire réaliser par un organisme accrédité par le Comité français d'accréditation (COFRAC) ou par un organisme signataire de l'accord multilatéral pris dans le cadre de la coordination européenne des organismes d'accréditation ou par un organisme agréé par le ministère en charge de l'inspection des installations classées, s'il existe, au moins deux mesures à l'émission par an du cadmium et de ses composés ainsi que du thallium et de ses composés, du mercure et de ses composés, du total des autres métaux (Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V), des dioxines et furannes.

L'exploitant d'une installation de co-incinération doit faire réaliser quatre fois par an les mesures mentionnées au paragraphe précédent.

Au cours de la première année d'exploitation, une telle mesure externe de l'ensemble des composés mentionnés à l'alinéa précédent et des paramètres suivis en continu et semi-continu est réalisée tous les trois mois. Les résultats des teneurs en métaux devront faire apparaître la teneur en chacun des métaux pour les formes particulières et gazeuses avant d'effectuer la somme.

Le mesurage en continu du fluorure d'hydrogène (HF) peut ne pas être effectué si l'on applique au chlorure d'hydrogène (HCl) des traitements garantissant que la valeur limite d'émission fixée n'est pas dépassée. Dans ce cas, les émissions de fluorure d'hydrogène font l'objet d'au moins deux mesures par an.

Le mesurage de la teneur en vapeur d'eau n'est pas nécessaire lorsque les gaz de combustion sont séchés avant analyse des émissions.

Le mesurage en continu du chlorure d'hydrogène, du fluorure d'hydrogène et du dioxyde de soufre n'est pas nécessaire lorsque l'arrêté préfectoral d'autorisation autorise seulement l'incinération de déchets qui ne peuvent pas entraîner des valeurs moyennes de ces substances polluantes supérieures à 10 % des valeurs limites d'émission fixées pour ces substances.

#### **b) Disposition relative au mesurage en semi-continu des dioxines et furannes**

##### b-1. Dispositions générales.

L'exploitant doit réaliser le mesurage en semi-continu des dioxines et furannes. Les échantillons aux fins d'analyse sont constitués selon la fréquence définie à l'annexe I.

Lorsqu'un résultat d'analyse des échantillons prélevés par le dispositif de mesure en semi-continu dépasse la valeur limite définie à l'article 17, l'exploitant doit faire réaliser par un organisme accrédité par le Comité français d'accréditation (COFRAC) ou par un organisme signataire de l'accord multilatéral pris dans le cadre de la coordination européenne des organismes d'accréditation ou par un organisme agréé par le ministère en charge de l'inspection des installations classées, s'il existe, une mesure ponctuelle à l'émission des dioxines et furannes selon la méthode définie à l'annexe I.

Ce dépassement est porté à la connaissance de l'inspection des installations classées dans les meilleurs délais.

#### b-2. Cas de la co-incinération.

Les dispositions du paragraphe b-1 ne sont pas applicables aux installations de co-incinération. Toutefois, lorsqu'un dépassement est constaté sur une installation dans le cadre de la surveillance des émissions, les dispositions du paragraphe b-1 s'appliquent à l'installation concernée au plus tard six mois après le constat de dépassement."

L'Article 29 de l'arrêté du 20 septembre 2002 définit les modalités de la « Surveillance des rejets aqueux ». Il donne la liste des polluants à mesurer en continu par ses soins et ceux pour lesquels il doit faire intervenir un laboratoire accrédité ou agréé et avec quelle fréquence. Les méthodes de mesurages en continu ne sont pas imposées.

*« L'exploitant doit mettre en place un programme de surveillance de ses rejets aqueux. Les mesures sont effectuées sous la responsabilité de l'exploitant et à ses frais dans les conditions fixées par l'arrêté d'autorisation, qui sont au moins celles qui suivent. Des fréquences supérieures peuvent être définies par l'arrêté d'autorisation lorsque la sensibilité du milieu récepteur le justifie.*

*L'exploitant doit réaliser le mesurage en continu des paramètres suivants : pH, température, débit et concentration en COT. Dans le cas où des difficultés sont rencontrées pour le mesurage du COT en continu en raison de la présence de chlorures, le mesurage de COT peut être réalisé à fréquence journalière, sur échantillonnage ponctuel.*

*L'exploitant doit également réaliser des mesures journalières sur échantillonnage ponctuel de la quantité totale de solides en suspension et de la demande chimique en oxygène, sauf si cette mesure n'est pas compatible avec la nature de l'effluent, et notamment lorsque la teneur en chlorure est supérieure à 5 g/l.*

*L'exploitant doit en outre faire réaliser par un organisme compétent des mesures mensuelles, par un prélèvement sur 24 heures proportionnel au débit, des paramètres suivants : métaux (Hg, Cd, Tl, As, Pb, Cr, Cu, Ni et Zn), fluorures, CN libres, hydrocarbures totaux, AOX et demande biochimique en oxygène.*

*Il doit enfin faire réaliser par un organisme compétent au moins deux mesures par an des dioxines et des furannes. Au cours de la première année d'exploitation, une telle mesure est réalisée tous les trois mois.*

*Lorsqu'il ne s'agit pas d'un rejet continu, mais d'un rejet par bâchées, une analyse des paramètres précités est réalisée avant chaque rejet sur un échantillon instantané prélevé dans la bâchée à rejeter. Le rejet ne peut intervenir que si les valeurs limites fixées à l'article 21 sont respectées. »*

#### 2.1.2.2 Modalités de vérification de conformité par rapport aux VLE (notion d'incertitude)

**L'Article 18** modifié par Arrêté du 3 août 2010, article 5 définit comment est vérifiée la conformité de l'installation vis-à-vis des valeurs limites et définit les incertitudes de mesure qu'on admet pour le mesurage par les méthodes mises en jeu au niveau des VLE.

« Les valeurs limites d'émission dans l'air sont respectées si :

- aucune des moyennes journalières mesurées ne dépasse les limites d'émission fixées pour le monoxyde de carbone et pour les poussières totales, les substances organiques à l'état de gaz ou de vapeur exprimées en carbone organique total (COT), le chlorure d'hydrogène, le fluorure d'hydrogène, le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote ;
- aucune des moyennes sur une demi-heure mesurées pour les poussières totales, les substances organiques à l'état de gaz ou de vapeur exprimées en carbone organique total, le chlorure d'hydrogène, le fluorure d'hydrogène, le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote ne dépasse les valeurs limites ;
- aucune des moyennes mesurées sur la période d'échantillonnage prévue pour le cadmium et ses composés, ainsi que le thallium et ses composés, le mercure et ses composés, le total des autres métaux (Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V), les dioxines et furannes ne dépasse les valeurs limites;



- pour les installations mettant en œuvre un dispositif de traitement des oxydes d'azote par injection de réactifs azotés, aucune des moyennes sur une demi-heure mesurées pour l'ammoniac ne dépasse les valeurs limites fixées par l'arrêté préfectoral ;
- 95 % de toutes les moyennes mesurées sur dix minutes pour le monoxyde de carbone sont inférieures à 150 mg/m<sup>3</sup> ; ou aucune mesure correspondant à des valeurs moyennes calculées sur une demi-heure au cours d'une période de vingt-quatre heures ne dépasse 100 mg/m<sup>3</sup> ».

*Les moyennes déterminées pendant les périodes visées à l'article 10 (mesures en semi-continu et continu) ne sont pas prises en compte pour juger du respect des valeurs limites.*

Les moyennes sur une demi-heure et les moyennes sur dix minutes sont déterminées pendant la période de fonctionnement effectif (à l'exception des phases de démarrage et d'extinction, lorsque aucun déchet n'est incinéré) à partir des valeurs mesurées après soustraction de l'intervalle de confiance à 95 % sur chacune de ces mesures. Cet intervalle de confiance ne doit pas dépasser les pourcentages suivants des valeurs limites d'émission définies à l'article 17 :

- Monoxyde de carbone : 10 % ;
- Dioxyde de soufre : 20 % ;
- Ammoniac : 40 % ;
- Dioxyde d'azote : 20 % ;
- Poussières totales : 30 % ;
- Carbone organique total : 30 % ;
- Chlorure d'hydrogène : 40 % ;
- Fluorure d'hydrogène : 40 %.

Les moyennes journalières sont calculées à partir de ces moyennes validées. Pour qu'une moyenne journalière soit valide, il faut que, dans une même journée, pas plus de cinq moyennes sur une demi-heure n'aient dû être écartées. Dix moyennes journalières par an peuvent être écartées au maximum.

Les résultats des mesures réalisées pour vérifier le respect des valeurs limites d'émission définies à l'article 17 et celles spécifiées par l'arrêté préfectoral d'autorisation sont rapportés aux conditions normales de température et de pression, c'est-à-dire 273 K, pour une pression de 101,3 kPa, avec une teneur en oxygène de 11 % sur gaz sec, corrigée selon la formule de l'annexe V du présent arrêté. Toutefois, si les déchets sont incinérés dans une atmosphère enrichie en oxygène, les résultats des mesures peuvent être rapportés à une teneur en oxygène fonction de la particularité du cas d'espèce et fixée dans l'arrêté préfectoral d'autorisation. Dans le cas de la co-incinération, les résultats des mesures doivent être rapportés à une teneur totale en oxygène calculée selon les indications de l'annexe II."

#### **L'article 25 définit les conditions de respect des VLE liées à l'eau.**

« Les valeurs limites d'émission dans l'eau sont respectées si :

- aucune des moyennes journalières mesurées ne dépasse les valeurs limites d'émission fixées à l'article 21 pour le COT ;
- aucune des valeurs mesurées à fréquence journalière pour les solides en suspension et pour la demande chimique en oxygène, dans la mesure où le mesurage de DCO est compatible avec la nature de l'effluent, et notamment lorsque la teneur en chlorures est inférieure à 5 g/l, ne dépasse la limite d'émission fixée à l'article 21 ;
- pour les métaux (Hg, Cd, Tl, As, Pb, Cr, Cu, Ni et Zn), fluorures, CN libres, hydrocarbures totaux et AOX, au maximum une mesure par an dépasse la valeur limite d'émission fixée à l'article 21 et dans le cas où plus de 20 échantillons sont prévus par an, au plus 5 % de ces échantillons dépassent la valeur limite ;
- aucun des résultats des mesures semestrielles de dioxines et furannes ne dépassent la valeur limite fixée à l'article 21. »

## 2.1.3 Les valeurs limites d'émission à l'atmosphère

Elles sont mentionnées en Annexe I et ont été modifiées par l'Arrêté du 3 août 2010, Article 11

### 2.1.3.1 Monoxyde de carbone

**Les valeurs limites d'émission suivantes ne doivent pas être dépassées pour les concentrations de monoxyde de carbone (CO) dans les gaz de combustion, en dehors des phases de démarrage et d'extinction :**

- 50 mg/m<sup>3</sup> de gaz de combustion en moyenne journalière ;
- 150 mg/m<sup>3</sup> de gaz de combustion dans au moins 95 % de toutes les mesures correspondant à des valeurs moyennes calculées sur dix minutes ou 100 mg/m<sup>3</sup> de gaz de combustion dans toutes les mesures correspondant à des valeurs moyennes calculées sur une demi-heure au cours d'une période de vingt-quatre heures.

L'arrêté préfectoral d'autorisation peut fixer une valeur limite différente pour une installation d'incinération utilisant la technologie du lit fluidisé.

Toutefois, cette valeur limite ne pourra dépasser 100 mg/m<sup>3</sup> en moyenne horaire.

### 2.1.3.2 Poussières totales, COT, HCl, HF, SO<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub>

Tableau 1 : Valeurs limites réglementaires pour poussières totales, COT, HCl, HF, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>

Paramètre	Valeur en moyenne journalière	Valeur en moyenne sur une demi-heure
Poussières totales	10 mg/m <sup>3</sup>	30 mg/m <sup>3</sup>
Substances organiques à l'état de gaz ou de vapeur exprimées en carbone organique total (COT)	10 mg/m <sup>3</sup>	20 mg/m <sup>3</sup>
Chlorure d'hydrogène (HCl)	10 mg/m <sup>3</sup>	60 mg/m <sup>3</sup>
Fluorure d'hydrogène (HF)	1 mg/m <sup>3</sup>	4 mg/m <sup>3</sup>
Dioxyde de soufre (SO <sub>2</sub> )	50 mg/m <sup>3</sup>	200 mg/m <sup>3</sup>
Monoxyde d'azote (NO) et dioxyde d'azote (NO <sub>2</sub> ) exprimés en dioxyde d'azote pour les installations existantes dont la capacité nominale est supérieure à 6 tonnes par heure ou pour les nouvelles installations d'incinération	200 mg/m <sup>3</sup>	400 mg/m <sup>3</sup>
Monoxyde d'azote (NO) et dioxyde d'azote (NO <sub>2</sub> ) exprimés en dioxyde d'azote pour les installations d'incinération existantes dont la capacité nominale est inférieure ou égale à 6 tonnes par heure	400 mg/m <sup>3</sup>	

### 2.1.3.3 Métaux

Tableau 2 : Valeurs limites réglementaires pour les métaux

Paramètre	Valeur
<b>Cadmium et ses composés, exprimés en cadmium (Cd) + thallium et ses composés, exprimés en thallium (Tl)</b>	0,05 mg/m <sup>3</sup>
	0,1 mg/m <sup>3</sup> (*)
<b>Mercure et ses composés, exprimés en mercure (Hg)</b>	0,05 mg/m <sup>3</sup>
	0,1 mg/m <sup>3</sup> (*)
<b>métaux lourds (Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V)</b>	0,5 mg/m <sup>3</sup>
	1 mg/m <sup>3</sup> (*)
(*) Jusqu'au 1er janvier 2007, valeur applicable aux installations existantes autorisées à incinérer des déchets dangereux avant le 31 décembre 1996 et qui n'incinèrent que des déchets dangereux	

Le total des autres métaux lourds est composé de la somme :

- de l'antimoine et de ses composés, exprimés en antimoine (Sb) ;
- de l'arsenic et de ses composés, exprimés en arsenic (As) ;
- du plomb et de ses composés, exprimés en plomb (Pb) ;
- du chrome et de ses composés, exprimés en chrome (Cr) ;
- du cobalt et de ses composés, exprimés en cobalt (Co) ;
- du cuivre et de ses composés, exprimés en cuivre (Cu) ;
- du manganèse et de ses composés, exprimés en manganèse (Mn) ;
- du nickel et de ses composés, exprimés en nickel (Ni) ;
- du vanadium et de ses composés, exprimés en vanadium (V).

La méthode de mesurage utilisée est la moyenne mesurée sur une période d'échantillonnage d'une demi-heure au minimum et de huit heures au maximum.

Ces valeurs s'appliquent aux émissions de métaux et de leurs composés sous toutes leurs formes physiques.

### 2.1.3.4 Dioxines et furannes

Tableau 3 : Valeurs limites réglementaires pour les dioxines et furannes

PARAMETRE	VALEUR
<b>Dioxines et furannes</b>	0,1 ng/m <sup>3</sup> ITEQ

La concentration en dioxines et furannes est définie comme la somme des concentrations en dioxines et furannes déterminée selon les indications de l'annexe III.

#### Mesurages ponctuels :

Les échantillons analysés sont constitués de prélèvements issus des gaz, réalisés sur une période d'échantillonnage de six à huit heures.

#### Mesurages en semi-continu :

Les échantillons analysés sont constitués de prélèvements de gaz sur une période d'échantillonnage de quatre semaines. Une durée de prélèvement inférieure peut être définie par l'arrêté d'autorisation, notamment lorsque la sensibilité du milieu récepteur le justifie.

La mise en place et le retrait des dispositifs d'échantillonnage et l'analyse des échantillons prélevés sont réalisés par un organisme mentionné à l'article 28 »

#### 2.1.3.5 Ammoniac

Tableau 4 : Valeurs limites réglementaires pour l'ammoniac

PARAMETRE	VALEUR MOYENNE JOURNALIERE
Ammoniac	30 mg/m <sup>3</sup>

#### 2.1.3.6 Autres polluants considérés pour l'étude

Suite à plusieurs études menées dans le domaine de l'incinération par la FNADE pour le compte de l'ADEME, les paramètres :

- Dioxyde de carbone d'origine biomasse et d'origine non biomasse (CO<sub>2</sub>)
- Protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O)
- Ammoniac (NH<sub>3</sub>)
- Zinc (Zn)

sont à prendre en considération. Sauf arrêté particulier, propre à une installation, ces composés ne font pas l'objet d'une valeur limite réglementaire.

En revanche les polluants HAP, TCB, HCB, PCP, HCN, HFC, PFC, HCFC, CFC et NF<sub>3</sub> ont conduit à des résultats inférieurs aux limites de détection et n'ont pas été traités dans cette étude.

A la demande de RECORD, les mesurages de poussières (concentrations totales massique ou en nombre et PM) et les produits soufrés réduits ont été largement traités.

### 2.1.4 Les valeurs limites des rejets dans l'eau

**L'article 21 définit les valeurs limites des rejets dans l'eau.**

« Le rejet en milieu aquatique naturel des effluents aqueux issus des installations de traitement des déchets est limité autant que possible. L'article 31 de l'arrêté du 2 février 1998 susvisé s'applique. Les effluents aqueux issus des installations de traitement des déchets doivent faire l'objet d'un traitement permettant de satisfaire aux points de rejet aux valeurs limites de rejet fixées à l'annexe IV. »

Tableau 5 : Annexe IV : Valeurs limites de rejet pour les effluents aqueux issus des installations de traitement de déchets

Paramètre	Valeur limite de rejet exprimée en concentration massique pour des échantillons non filtrés
Total des solides en suspension	30 mg/l
Carbone organique total (COT)	40 mg/l
Demande chimique en oxygène (DCO)	125 mg/l
Mercure et ses composés, exprimés en mercure (Hg)	0,03 mg/l
Cadmium et ses composés, exprimés en cadmium (Cd)	0,05 mg/l
Thallium et ses composés, exprimés en thallium (Tl)	0,05 mg/l
Arsenic et ses composés, exprimés en arsenic (As)	0,1 mg/l
Plomb et ses composés, exprimés en plomb (Pb)	0,2 mg/l
Chrome et ses composés, exprimés en chrome (Cr)	0,5 mg/l (dont Cr <sup>6+</sup> : 0,1mg/l)
Cuivre et ses composés, exprimés en cuivre (Cu)	0,5 mg/l
Nickel et ses composés, exprimés en nickel (Ni)	0,5 mg/l
Zinc et ses composés, exprimés en zinc (Zn)	1,5 mg/l
Fluorures	15 mg/l
CN libres	0,1 mg/l
Hydrocarbures totaux	5 mg/l
AOX	5 mg/l
Dioxines et furannes	0,3ng/l

A compter du 1er novembre 2010 (Arrêté du 3 août 2010, article 18)

## 2.1.5 Information de l'inspection des installations classées sur le fonctionnement de l'installation

Ces aspects ont été revus par l'Arrêté du 3 août 2010, Article 9

### 2.1.5.1 Information en cas d'accident

(Décret n° 2006-665 du 7 juin 2006, article 19 IV)

L'exploitant informera immédiatement l'inspection des installations classées en cas d'accident et lui indiquera toutes les mesures prises à titre conservatoire.

Consignation des résultats de surveillance et information de l'inspection des installations classées

Le ou les registres d'admission ou de refus d'admission sont conservés pendant cinq ans, de même que les résultats du mesurage en continu de la température obtenue à proximité de la paroi interne de la chambre de combustion ou d'un autre point représentatif et des mesurages demandés aux articles 28 à 31. Les informations relatives aux déchets issus de l'installation et à leur élimination sont en revanche conservées pendant toute la durée de l'exploitation.

« Les résultats des analyses demandées aux articles 9, 26, 28 à 30, accompagnés des flux des polluants mesurés, sont communiqués à l'inspecteur des installations classées » :

- selon une fréquence fixée dans l'arrêté préfectoral d'autorisation et au moins trimestriellement en ce qui concerne le mesurage de la température de la chambre de combustion, « les mesurages en continu et en semi-continu demandées à l'article 28 » et les mesurages en continu, à fréquence journalière ou mensuelle demandées à l'article 29 accompagnées de commentaires sur les causes de dépassements constatés ainsi que sur les actions correctives mises en œuvre ou envisagées ;
- selon une fréquence fixée dans l'arrêté préfectoral d'autorisation et au moins une fois par an en ce qui concerne les informations demandées à l'article 26, les mesurages ponctuels, telles que définies aux articles 28, 29 et 31 et les analyses demandées à l'article 30 ;
- dans les meilleurs délais lorsque les mesurages en continu prévus à l'article 28 montrent qu'une valeur limite de rejet à l'atmosphère est dépassée, au-delà des limites fixées par l'article 10, en cas de dépassement des valeurs limites d'émission en ce qui concerne les mesurages réalisés par un organisme tiers, telles que définies à l'article 28, en cas de dépassement des valeurs limites de rejet dans l'eau en ce qui concerne les mesurages définis à l'article 29, pour toute évolution significative d'un paramètre mesuré en application de l'article 30 et pour tout dépassement des valeurs limites de fraction soluble et de teneurs en métaux lourds dans les lixiviats des déchets produits par l'installation en ce qui concerne les mesurages réalisés, le cas échéant, en application de l'article 26.

Ces résultats sont accompagnés, à chaque fois que cela semble pertinent, par une présentation graphique de l'évolution des résultats obtenus sur une période représentative du phénomène observé, avec tous commentaires utiles.

En cas de refus d'un chargement tel que rendu obligatoire par l'article 8, l'inspection des installations classées est prévenue sans délai.

L'inspection des installations classées peut demander à tout moment la réalisation, inopinée ou non, de prélèvements et analyses d'effluents liquides ou gazeux, de déchets ou de sol ainsi que l'exécution de mesurages de niveaux sonores et de mesurages dans l'environnement. Les frais occasionnés sont à la charge de l'exploitant.

L'exploitant calcule une fois par an, sur la base de la moyenne annuelle des valeurs mesurées et du tonnage admis dans l'année :

- les flux moyens annuels de substances faisant l'objet de limite de rejet par tonne de déchets incinérés ;
- les flux moyens annuels produits de déchets issus de l'incinération énumérés à l'article 26 par tonne de déchets incinérés.

Il communique ce calcul à l'inspection des installations classées et en suit l'évolution.

Les exploitants d'installations classées qui sont soumis à des valeurs limites en benzène, indice phénol et polychlorobiphényles en application du cinquième paragraphe de l'article 21 doivent adresser tous les quatre ans au préfet un dossier faisant le bilan de ces rejets.

Ce dossier doit faire apparaître l'évolution de ces rejets et les possibilités de les réduire. Ce dossier est présenté au " conseil départemental de l'environnement et des risques sanitaires et technologiques " par l'inspection des installations classées qui peut proposer, le cas échéant, un arrêté préfectoral complémentaire.

Les articles 61 et 62 de l'arrêté du 02 février 1998 susvisé s'appliquent.

« Les installations d'incinération et de co-incinération doivent réaliser chaque année une évaluation du pouvoir calorifique inférieur des déchets incinérés et en transmettre les résultats à l'inspection des installations classées. »

### 2.1.5.2 Rapport annuel d'activité

Une fois par an, l'exploitant adresse à l'inspection des installations classées un rapport d'activité comportant une synthèse des informations dont la communication est prévue aux points a et b du présent article ainsi que, plus généralement, tout élément d'information pertinent sur la tenue de l'installation dans l'année écoulée et les demandes éventuelles exprimées auprès de l'exploitant par le public. Le rapport précise également, pour les installations d'incinération, le taux de valorisation annuel de l'énergie récupérée défini à l'article 4 et présente le bilan énergétique global prenant en compte le flux de déchets entrant, l'énergie sortie chaudière et l'énergie valorisée sous forme thermique ou électrique et effectivement consommée ou cédée à un tiers. Pour les installations de co-incinération, le rapport précise le pourcentage de contribution thermique défini à l'article 4, en distinguant déchets dangereux et déchets non dangereux.

L'inspection des installations classées présente ce rapport au " conseil départemental de l'environnement et des risques sanitaires et technologiques " en le complétant par un rapport récapitulatif des contrôles effectués et les mesures administratives éventuelles proposées par l'inspection des installations classées pendant l'année écoulée.

## 2.2 Arrêté du 31/01/08 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets

L'arrêté définit les modalités de rapportage des industriels du registre des émissions de polluants et des déchets. Ce registre se présente sous la forme d'une base de données électronique publique afin de promouvoir l'accès du public à l'information, faciliter sa participation au processus décisionnel en matière environnementale et contribuer à la prévention et à la réduction de la pollution de l'environnement.

Ce registre contient les informations suivantes :

- les références de l'établissement émetteur (nom, adresse, géo localisation) ;
- les quantités rejetées de chacun des polluants mentionnés à l'annexe II dans l'eau, l'air et le sol ;
- les quantités produites et, le cas échéant, les quantités traitées de déchets dangereux et non dangereux ;
- les volumes d'eau prélevée et rejetée, qui sont déclarées chaque année

### Les modalités de déclaration sont les suivantes (extrait de l'article 4):

I. L'exploitant d'un établissement visé à l'annexe la du présent arrêté déclare chaque année au ministre chargé de l'environnement les données ci-après :

- les émissions chroniques ou accidentelles de l'établissement, à caractère régulier ou non, canalisées ou diffuses dans l'air et dans l'eau de tout polluant indiqué à l'annexe II du présent arrêté dès lors qu'elles dépassent les seuils fixés dans cette même annexe, en distinguant la part éventuelle de rejet ou de transfert de polluant résultant de l'accident ;
- les émissions chroniques ou accidentelles de l'établissement dans le sol de tout polluant indiqué à l'annexe II du présent arrêté, provenant de déchets, à l'exception des effluents d'élevage, soumis aux opérations de " traitement en milieu terrestre " ou d'" injection en profondeur " énumérées à l'annexe II, partie A de la directive 2006/12/CE du 05 avril 2006 relative aux déchets ;
- les volumes d'eau prélevée dès lors que le volume de prélèvement est supérieur à 50 000 m<sup>3</sup>/an ;
- les volumes d'eau rejetée, le nom et la nature du milieu récepteur dès lors que le volume de prélèvement est supérieur à 50 000 m<sup>3</sup>/an ou que l'exploitant déclare au moins une émission dans l'eau au titre du premier tiret du présent article ;
- la chaleur rejetée (par mégathermie) dès lors que celle-ci est supérieure à 100 Mth/an pour les rejets en mer et 10 Mth/an pour les rejets en rivière pour la période allant du 1er avril au 31 décembre.

Tout exploitant qui a déclaré pour une année donnée, en application des alinéas précédents, une émission d'un polluant supérieure au seuil fixé pour ce polluant déclare la quantité émise de ce polluant pour l'année suivante même si elle est inférieure aux seuils.

II. L'exploitant d'une installation classée soumise à autorisation déclare chaque année au ministre chargé de l'environnement la production de déchets dangereux de l'établissement dès lors que celle-ci est supérieure à 10 tonnes par an....

III. L'exploitant indique dans sa déclaration annuelle les informations permettant l'identification de l'établissement concerné et des activités exercées.

L'exploitant précise si la détermination des quantités déclarées est basée sur une mesure, un calcul ou une estimation.

Il apporte toute information relative à un changement notable dans sa déclaration par rapport à l'année précédente.

La déclaration comprend les informations figurant dans le contenu de la déclaration défini à l'annexe III du présent arrêté.

### **Article 5**

L'exploitant met en œuvre les moyens nécessaires pour assurer la qualité des données qu'il déclare. Pour cela, il recueille à une fréquence appropriée, les informations nécessaires à la détermination des émissions de polluants et des productions de déchets.

Les quantités déclarées par l'exploitant sont basées sur les meilleures informations disponibles notamment sur les données issues de la surveillance des rejets prescrite dans l'arrêté préfectoral d'autorisation de l'établissement, de calculs faits à partir de facteurs d'émission ou de corrélation, d'équations de bilan matière, des mesurages en continu ou autres, conformément aux méthodes internationalement approuvées.

### **Annexe II : Liste des polluants (modifiée par arrêté du 26 novembre 2008, article4)**

L'annexe liste de nombreux polluants autres que ceux indiqués par l'arrêté du 20 septembre 2002 et pour lesquels il conviendrait de remplir le registre dès lors que les seuils de rejet sont dépassés.

La liste des polluants concernant les rejets aqueux est présentée en annexe 1.

### **Rapportage aux autorités**

Pour le domaine de l'eau, la surveillance pérenne oblige l'exploitant à une déclaration annuelle de ses émissions polluantes par l'outil GIDAF (Gestion Informatisée des Données d'Autosurveillance Fréquentes). C'est un outil de déclaration et de transmission en ligne, de résultats de mesurages dans le cadre d'une autosurveillance applicable aux installations classées. L'arrêté d'autorisation définit la fréquence de ces transmissions.

Il devient alors plus aisé pour les exploitants ainsi que pour les organismes de surveillance de détecter toutes dérives dans les mesures et ainsi assurer la conformité des résultats.

L'exploitant pourra dès lors assurer un meilleur contrôle qualité sur son réseau de surveillance.

L'adresse internet est la suivante : <https://gidaf.developpement-durable.gouv.fr>.

Les installations concernées par l'arrêté du 31 janvier 2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes (air, eau) et des déchets doivent également transmettre leurs résultats annuellement sur le site GEREP (Gestion Electronique du Registre des Emissions Polluantes) à l'adresse suivante : <https://www.declarationpollution.ecologie.gouv.fr/gerep/>.



Dans le domaine des déchets, cette déclaration demeure obligatoire autant à leurs producteurs (sous certaines conditions) autant qu'à ceux réalisant leur traitement, comme le montre le tableau suivant :

Tableau 6 : seuils de déclaration

	Producteur	Traitement
<b>Déchets non dangereux</b>	Déclaration à partir de 2000t/an	Déclaration
<b>Déchets dangereux</b>	Déclaration à partir de 2t/an	Déclaration

Les saisies s'effectuent de manière annuelle, jusqu'au 15 février, pour les établissements relevant du système d'échange de quotas d'émissions de gaz à effet de serre, jusqu'au 31 mars pour les autres établissements, pour les valeurs de l'année précédente. Le public peut ainsi accéder à certaines informations sur le site de l'iREP

(<http://www.Pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/REP/index.php>) qui répertorie au niveau nationale les valeurs relevées.

GEREP et GIDAF ne sont pas indépendants l'un de l'autre. En effet GIDAF calcule, par type de polluants, les flux annuels rejetés, qui sont eux mêmes à transmettre dans GEREP.

Au niveau de l'Europe, l'E-PRTR (Registre Européen des Rejets et des Transferts de Polluants) collecte ces données des États membres de l'Union européenne, ainsi que de l'Islande, du Liechtenstein et de la Norvège. Il remplace et améliore le précédent registre européen des émissions de polluants (EPER). Le nouveau registre contient des données communiquées chaque année par quelque 24 000 établissements industriels couvrant 65 activités économiques dans toute l'Europe.

Pour chaque établissement, des informations sont fournies à propos des quantités de rejets de polluants dans l'air, l'eau et le sol, ainsi que les transferts hors du site de déchets et de polluants dans les eaux usées, sur la base d'une liste de 91 polluants clés incluant les métaux lourds, les pesticides, les gaz à effet de serre et les dioxines.

Tableau 7 : Registres de polluants imposés par les engagements nationaux et internationaux

Acronyme	Signification	Texte d'origine	Site internet	Remarque
<b>EPER</b>	European Pollutant Emission Register Registre européen des émissions polluantes	Décision de la Commission du 17/07/00	<a href="http://eper.ec.europa.eu/">http://eper.ec.europa.eu/</a>	Prévu par la directive IPPC 96/91/CE (art. 15)
<b>E-PRTR</b>	European Pollutant Release and Transfer Register Registre européen des rejets et transferts de polluants	Règlement n° 166/2006/CE	- suite du site EPER - <a href="http://www.bipro.de/prtr/index.htm">http://www.bipro.de/prtr/index.htm</a> : Pour les sources diffuses	Ouverture du registre (EPER) à d'autres activités dont les STEP > 100 000 EH
<b>iRep</b>	Registre français des émissions polluantes sur Internet	Arrêté du 24/12/2002 relatif à la déclaration annuelle des émissions polluantes des installations classées soumises à autorisation (polluants, seuils de déclaration)	<a href="http://www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php">http://www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php</a>	Site public de diffusion de l'information sur les émissions polluantes françaises

Acronyme	Signification	Texte d'origine	Site internet	Remarque
<b>GEREP</b>	Gestion électronique du registre des émissions polluantes	Mis en place par le MEEDDAT en 2004/2005	<a href="https://www.declarationpollution.ecologie.gouv.fr/gerep/">https://www.declarationpollution.ecologie.gouv.fr/gerep/</a>	Site de télédéclaration des émissions polluantes par les exploitants (géré par l'INERIS)
<b>BDREP</b>	Base de données du registre des émissions polluantes	Arrêté du 2 février 1998, obligation de déclaration des émissions de polluants des installations classées soumises à autorisation		Base de données (gérée par l'INERIS) contient les données GEREP après validation par les inspecteurs de la DRIRE et MEEDDAT

## 2.3 Etude sur les substances rejetées à l'atmosphère présentes en incinération

La profession a engagé en 2003 une étude bibliographique sur les substances susceptibles d'être présentes dans les effluents d'incinérateurs. Dans un second temps (février à mai 2004) une campagne de mesurage sur site a été engagée afin de mesurer l'ensemble des polluants de l'arrêté du 24/12/2002 (modifié par l'arrêté du 27 décembre 2005) et comparer les résultats obtenus avec ceux de la bibliographie.

Une troisième étape lancée à l'automne 2004 a consisté à mener des recherches plus approfondies sur cette liste de polluants sur cinq incinérateurs représentatifs du parc. Ces essais ont permis d'établir des facteurs d'émission pour chaque polluant susceptible de dépasser le seuil de déclaration. Au terme de cette réflexion il a été convenu de ne retenir, en supplément des polluants soumis à l'autosurveillance:

- **Dans l'air**
  - Dioxyde de carbone d'origine biomasse et d'origine non biomasse (CO<sub>2</sub>)
  - Protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O)
  - Ammoniac (NH<sub>3</sub>)
  - Zinc (Zn)

Les polluants HAP, TCB, HCB, PCP, HCN, HFC, PFC, HCFC, CFC et NF<sub>3</sub> ont conduit à des résultats inférieurs aux limites de détection.

- **Dans l'eau**
  - Chlorure

## 2.4 Action nationale de Recherche et de Réduction des rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux (RSDE) et rapportage aux autorités.

L'adoption de la directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000 (JOCE du 22 décembre 2000) établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau rappelle et renforce les orientations communautaires relatives au bon état des écosystèmes aquatiques. En particulier, l'article 16 de cette directive vise à renforcer la protection de l'environnement aquatique par des mesures spécifiques conçues pour réduire progressivement les rejets, émissions et pertes de substances prioritaires, et l'arrêt ou la suppression progressive des rejets, émissions et pertes de substances dangereuses prioritaires dans l'eau.

Afin d'aider à la mise en œuvre de ces objectifs, une Action Nationale de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau (RSDE) par les installations classées a été lancée en France entre 2002 et 2007 dans chaque région. Elle découlait de la circulaire du 4 février 2002. L'objectif était de rechercher une liste de 106 substances dans les rejets de substances dangereuses dans l'eau pour environ 3000 établissements. L'action était basée sur le volontariat des exploitants de sites de natures diverses susceptibles de rejeter des substances dangereuses dans le milieu.

Au vu des résultats de la 1<sup>ère</sup> phase RSDE, une 2<sup>ème</sup> phase de l'action nationale a alors été entreprise, encadrée par la circulaire du 5 janvier 2009. L'objectif était de permettre la mise en place d'actions généralisées de surveillance et de quantification des flux de substances dangereuses déversées par les rejets aqueux des ICPE soumises à autorisation, à l'ensemble des installations classées soumises à autorisation et sur l'ensemble du territoire, mais déclinées sectoriellement, Pour cela, une liste spécifique de substances à rechercher au secteur d'activité et sous secteur d'activité a été définie au regard des résultats de la 1<sup>ère</sup> phase.

L'annexe 1 de la circulaire du 5 janvier 2009 énumère la liste par secteur d'activité industrielle des substances dangereuses potentiellement présentes dans les rejets aqueux. Le secteur d'activité portant sur « l'industrie du traitement et du stockage des déchets » figure dans cette annexe. Celui-ci est découpé en 5 sous-secteurs :

- le regroupement, prétraitement ou traitement des déchets dangereux ;
- les installations de stockage de déchets non dangereux ;
- l'unité d'incinération d'ordures ménagères ;
- le lavage de citerne ;
- les autres sites de traitement de déchets non dangereux.

Les substances à rechercher spécifiquement dans le secteur d'activité « industrie du traitement et du stockage des déchets » sont listées selon leurs sous-secteurs d'activité dans le tableau suivant :

*Tableau 8 : Substances à rechercher spécifiquement dans le secteur d'activité « industrie du traitement et du stockage des déchets »*

Substances	Regroupement, prétraitement ou traitement des déchets dangereux	Installations de stockage de déchets non dangereux	Unité d'incinération d'ordures ménagères	Lavage de citerne	Autres sites de traitement de déchets non dangereux
1,2 dichloroéthane				X	
2,4,6 trichlorophénol			X		
Anthracène	X		X	X	X
Arsenic et ses composés	X	X	X	X	X
Atrazine	X			X	X
Benzène	X	X		X	
Biphényle				X	X
Cadmium et ses composés	X		X	X	X
Chlorobenzène				X	
Chloroforme	X		X	X	X
Chrome et ses composés	X	X	X	X	X

Substances	Regroupement, prétraitement ou traitement des déchets dangereux	Installations de stockage de déchets non dangereux	Unité d'incinération d'ordures ménagères	Lavage de citerne	Autres sites de traitement de déchets non dangereux
Cuivre et ses composés	X	X	X	X	X
Dibutylétain cation	X	X		X	X
Dichlorométhane (chlorure de méthylène)	X			X	
Diphényléthers Polybromés (BDE 47, 99, 100, 154, 153, 183, 209)				X	X
Diuron	X	X		X	X
Ethylbenzène	X			X	X
Fluoranthène	X		X	X	
Hexachlorobenzène			X		
Hexachlorobutadiène					X
Hexachlorocyclohexane (alpha isomère)	X	X			X
Hexachlorocyclohexane (gamma isomère - Lindane)	X		X	X	X
Isopropylbenzène				X	
Isoproturon	X	X			X
Mercure et ses composés	X	X	X		X
Monobutylétain cation	X	X		X	X
Naphtalène	X	X	X	X	X
Nickel et ses composés	X	X	X	X	X
Nonylphénols	X	X	X	X	X
Octylphénols	X	X			X
PCB 153					X
Pentabromodiphényléther	X				
Pentachlorobenzène				X	
Pentachlorophénol	X	X	X	X	X
Plomb et ses composés	X	X	X	X	X
Simazine	X			X	X
Tétrachloroéthylène	X		X	X	X
Tétrachlorure de				X	X

Substances	Regroupement, prétraitement ou traitement des déchets dangereux	Installations de stockage de déchets non dangereux	Unité d'incinération d'ordures ménagères	Lavage de citerne	Autres sites de traitement de déchets non dangereux
carbone					
Tributylétain cation	X	X		X	X
Tributylphosphate (Phosphate de tributyle)	X	X	X	X	X
Trichloroéthylène	X	X	X	X	X
Toluène	X	X	X	X	X
Xylènes (Somme o,m,p)	X			X	X
Zinc et ses composés	X	X	X	X	X

La note du 27 avril 2011, complétant la circulaire du 5 janvier 2009, définit le devenir des substances en fonction de la surveillance initiale effectuée sur le site.

### Abandon des substances

La surveillance d'une substance pourra être abandonnée si les critères suivants sont atteints :

- substance dont la mesure a été qualifiée conforme
- substance dont le flux moyen émis (flux journalier moyen émis net en cas de contamination démontrée du milieu amont) est inférieur à la valeur du flux journalier d'émission (valeur disponible dans la colonne A de l'annexe 2 de cette note)
- la quantité rejetée de substance n'est pas à l'origine d'un impact local

Pour des substances dangereuses prioritaires dont la surveillance initiale aurait démontré l'existence d'émissions, certes faibles et peu impactantes, puisque n'étant pas d'un niveau engendrant le dépassement des critères fixés, l'exploitant devra toutefois prendre toutes les dispositions adéquates pour que ces émissions puissent être supprimées à l'échéance de 2021, inscrite dans la DCE pour cette catégorie de substances dangereuses.

### Passage en surveillance pérenne

Une substance dont le flux journalier moyen émis dépasse la valeur de la colonne A de l'annexe 2 de la note citée ci-dessus (correspondant au flux journalier d'émission) doit faire l'objet d'une surveillance pérenne.

Si le flux journalier moyen est inférieur mais que la présence de ce polluant impacte localement le milieu, alors la surveillance reste indispensable.

Le passage en surveillance pérenne d'une substance se traduit, dans tous les cas, par l'obligation de l'exploitant à remplir, via l'outil GEREP, une déclaration annuelle d'émission polluante pour cette substance en évaluant le niveau de ses émissions.

De plus des substances dont les émissions dépassent les seuils de la colonne B du tableau de l'annexe 2 de cette note, devront figurer dans ce programme d'actions toutes les substances dangereuses dont l'ajout aura été effectué par les services de l'inspection en considération d'impacts locaux.

### **3. LEGISLATION SUR L'AGREMENT DES ORGANISMES DE CONTROLE**

#### **3.1 Arrêté du 11 mars 2010 portant modalités d'agrément des laboratoires ou des organismes pour certains types de prélèvements et d'analyses à l'émission des substances dans l'atmosphère**

Cet arrêté définit les conditions dans lesquelles des laboratoires ou des organismes peuvent recevoir du ministre chargé des installations classées un agrément pour le prélèvement à l'émission ou l'analyse de certaines substances émises dans l'atmosphère par les installations classées pour la protection de l'environnement. Les types de prélèvements et d'analyses concernés sont listés à l'annexe I du présent arrêté.

Cet arrêté ne définit pas les méthodes d'analyses ou de prélèvements à utiliser, ces dernières étant décrites dans les normes fixées par un arrêté du ministre chargé des installations classées relatif aux normes de référence pour l'analyse de l'air et des eaux dans les installations classées pour la protection de l'environnement. A l'heure de l'étude il s'agit de l'arrêté du 07/07/2009.

Cet arrêté définit quelques exigences minimales pour la durée des essais réalisés dans le cadre des contrôles réglementaires :

- Pour les installations fonctionnant de façon continue et sans changement d'allure ou de régime de fonctionnement :
  - Sauf en ce qui concerne l'agrément relatif au prélèvement pour les dioxines et furannes, la durée de chaque prélèvement des émissions de polluants est :
    - pour les polluants dont on détermine la concentration particulaire : au moins une demi-heure avec deux lignes de prélèvements mises en œuvre simultanément sur les différents axes explorés (soit deux diamètres pour un conduit circulaire) ou une heure avec une seule ligne de prélèvement, conformément aux exigences de la méthode de référence européenne sur le mesurage des poussières à basse concentration ;
    - pour les polluants dont on détermine la concentration gazeuse : durée minimale de prélèvement d'une demi-heure ;
    - pour tous les cas (concentration particulaire et gazeuse) :
      - adaptée de façon à respecter le rapport minimal entre mesure (prélèvement et analyse) et blanc de prélèvement ou entre blanc de prélèvement et valeur limite de référence, si un de ces rapports est défini dans la norme correspondante ;
      - de façon à ce que la réalisation des prélèvements et analyses permette d'atteindre une limite de quantification inférieure à 10 % de la valeur limite d'émission ;
      - déterminée de façon à être représentative dans le temps du rejet global de l'installation.

On entend par blanc de prélèvement la valeur déterminée par un mode opératoire spécifique utilisée pour garantir qu'aucune contamination significative ne s'est produite pendant l'ensemble des étapes de mesurage et pour vérifier que l'opérateur peut atteindre un niveau de quantification adapté au mesurage.

- Lorsque la réalisation d'un test de surveillance annuel (AST) est prise en compte comme contrôle annuel réglementaire, on se réfère au guide d'application GA X 43-132 pour le nombre des essais en fonction de la configuration rencontrée sur site.

En dehors de la réalisation d'un test de surveillance annuel (AST), pour tout contrôle réglementaire, chaque mesurage est répété au moins trois fois, sauf dans le cas des dioxines ou dans le cas où les concentrations attendues de polluants, pour lesquels le mesurage consiste en un prélèvement sur support et une analyse en différé (méthodes manuelles), sont inférieures ou égales à 20 % de la valeur limite réglementaire (le laboratoire en produit la preuve à travers le rapport de l'organisme agréé ayant procédé à la caractérisation de ladite installation lors du contrôle réglementaire précédant son intervention).

Dans ces deux cas, on peut procéder à une seule détermination, en allongeant le temps de prélèvement de façon notamment à atteindre une limite de quantification inférieure à 10 % de la valeur limite d'émission et de façon à respecter le rapport entre mesure et blanc de prélèvement ou le rapport entre blanc de prélèvement et valeur limite de référence si un de ces rapports est défini. Toutefois, dans le cas d'une caractérisation initiale de l'installation et lors d'un changement sensible des valeurs limites opposables à l'installation, la règle des trois mesurages s'impose.

- Pour les installations fonctionnant à différents régimes ou allures de fonctionnement ou dont les variations d'allures font partie du processus de fonctionnement sous forme de cycle :
  - Pour chacune des phases à caractériser, il est impératif de choisir une durée :
    - conforme aux exigences de la méthode de référence européenne sur le mesurage des poussières à basse concentration, soit au moins d'une demi-heure avec deux lignes de prélèvements mises en œuvre simultanément sur les différents axes explorés (deux diamètres pour un conduit circulaire) ou d'une heure avec une seule ligne de prélèvement, de façon à ce que la réalisation des prélèvements et analyses permette d'atteindre une limite de quantification inférieure à 10 % de la valeur limite d'émission ;
    - adaptée de façon à respecter le rapport minimal entre mesure (prélèvement et analyse) et blanc de prélèvement ou entre blanc de prélèvement et valeur limite de référence, si un de ces rapports est défini dans la norme correspondante.
- Le nombre de phases, d'allures ou de cycles à caractériser, le nombre et la durée des prélèvements sont définis par l'exploitant de l'installation en accord avec l'inspection des installations classées. L'exploitant fournit au laboratoire ou organisme préleveur les justificatifs. Dans le cas exceptionnel d'installations pour lesquelles les teneurs en vapeur d'eau ou en particules sont telles qu'elles conduisent à une impossibilité de réaliser un prélèvement d'une demi-heure simultanément sur deux axes ou d'une heure avec une seule ligne de prélèvement (condensation, colmatage rapide), la réduction du temps de prélèvement est explicitement décrite dans le rapport d'essais.

### **3.2 Arrêté du 15 octobre 2011 relatif aux modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement**

« Le présent arrêté définit les conditions dans lesquelles peut être agréé par le ministère chargé de l'environnement un laboratoire, tel que défini à l'article 2 du présent arrêté, qui effectue des analyses physicochimiques, chimiques, hydrobiologiques ou écotoxicologiques et des contrôles des eaux et des sédiments dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques. Ces analyses et contrôles peuvent être prescrits en application de l'article R. 214-50 du code de l'environnement susvisé ou pour réaliser d'autres analyses, contrôles et évaluations qui peuvent être nécessaires pour l'application des articles L. 214-1 et suivants et de l'article L. 511-1 et suivants du code de l'environnement ou pour la prévention et la lutte contre la pollution des eaux.

Cet agrément répond aux besoins du programme de surveillance en application de l'article L. 212-2-2 du code de l'environnement. »

L'article 3 de cet arrêté fixe les modalités de l'agrément selon deux volets présentés séparément, un volet chimie, physico-chimie et écotoxicologie et un volet traitant de l'hydrobiologie. Le premier volet retiendra particulièrement notre attention.

L'agrément sera donné à un laboratoire pour la réalisation d'analyses concernant les paramètres définis en annexe I du présent arrêté si les conditions suivantes sont respectées :

1. « Etre accrédité selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 par une instance d'accréditation pour ce paramètre dans la matrice considérée ;

2. Effectuer l'analyse sur un échantillon prélevé sous accréditation par un organisme accrédité selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 pour l'échantillonnage sur le type de prélèvement approprié ou par une personne habilitée pour effectuer des contrôles au titre de la police de l'eau ou de la police des installations classées pour l'environnement ; et rendre les résultats d'analyse du paramètre sous couvert de l'accréditation et de l'agrément ;
3. Appliquer pour l'analyse de ce paramètre dans la matrice considérée une méthode permettant de garantir une incertitude élargie de mesure qui soit inférieure ou égale à 50 % au niveau de trois fois la limite de quantification telle que définie à l'annexe I du présent arrêté ;
4. La méthode d'analyse appliquée doit garantir une limite de quantification telle que définie à l'annexe I du présent arrêté pour le paramètre dans la matrice concernée ;
5. Participer, au moins deux fois par an, pour la méthode d'analyse appliquée à des essais interlaboratoires réalisés en France ou dans un autre Etat membre de l'Union européenne incluant l'analyse du paramètre dans la matrice concernée, dont une fois au moins à un essai dont la concentration du paramètre n'excèdera pas quinze fois la limite de quantification définie à l'annexe I du présent arrêté :
  - lorsque les essais existent et sont réalisés par des organisateurs d'essais interlaboratoires accrédités par une instance d'accréditation et répondant aux exigences de la norme NF EN ISO/CEI 17043 ;
  - dans les autres cas, par des organismes reconnus pour leur compétence dans le domaine concerné et répondant aux exigences de la norme NF EN ISO/CEI 17043 ;
6. Rédiger en français le rapport comportant les résultats des analyses des paramètres ; les résultats d'analyse d'un paramètre sous couvert de l'agrément doivent comporter pour chaque analyse un renvoi à la mention suivante : « Analyses effectuées par un laboratoire agréé par le ministère chargé de l'environnement dans les conditions de l'arrêté du date de l'arrêté ».
7. Etre en mesure de recevoir les demandes d'analyses d'un paramètre par voie électronique et de produire les résultats d'analyses conformément aux spécifications d'échanges de données EDILABO établies par le service d'administration nationale des données et référentiels sur l'eau (Sandre).

Pour le paramètre « Test Daphnie », un laboratoire peut publier un résultat sous couvert de l'agrément s'il respecte les conditions du volet « chimie, physico-chimie et écotoxicologie » du présent article et s'il est obtenu par application de la norme NF EN ISO 6341. »



## 4. ARRETE DU 7 JUILLET 2009 RELATIF AUX MODALITES D'ANALYSE DANS L'AIR ET DANS L'EAU DANS LES ICPE ET AUX NORMES DE REFERENCE

Nota : Les méthodes normalisées citées ci-après sont accessibles sur le site internet de l'AFNOR.

### 4.1 Normes de référence pour l'analyse dans l'air à l'émission des sources fixes

Dans le tableau suivant les lettres A ou M indiquent le type de la méthode de référence (A : automatique et continue ou M : manuelle) cf. 2.1.2.2 : les différents types de méthodes de mesurage à l'émission des sources fixes.

Tableau 9 : Méthodes de référence normalisée dans l'air à l'émission

Paramètre	Méthode de référence
Vitesse et débit volume	ISO 10780 M
Vapeur d'eau	NF EN 14790 M
O <sub>2</sub>	NF EN 14789 A
Poussières (TSP)	NF X 44052 M et NF EN 13284-1 M
CO	NF EN 15058 A
SO <sub>2</sub>	NF EN 14791 M
NOx	NF EN 14792 A
N <sub>2</sub> O	XP X 43305 A
HCl	NF EN 1911-1-2-3 M
HF	NF X 43304 M
COT (également appelé COVT ou hydrocarbures totaux)	NF EN 13526 A et NF EN 12619 A
HAP	NF X 43329 M
Hg	NF EN 13211 M
Dioxines et furannes (PCDD/PCDF)	NF EN 1948-1-2-3 M
As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl et V	NF EN 14385 M
NH <sub>3</sub>	NF X 43303 M
Odeurs	NF X 43103 M et NF EN 13725
<b>Protocole d'élaboration d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique par rapport à une méthode de référence</b>	XP T 90-210
<b>Méthode de validation intra-laboratoire d'une méthode alternative comparée à une méthode de référence</b>	XP CEN/TS 14793
<b>Harmonisation des procédures normalisées en vue de leur mise en œuvre simultanée</b>	GA X 43551
<b>Assurance qualité des systèmes de mesurage automatique</b>	NF EN 14181 GA X 43132
<b>Assurance qualité des systèmes de mesurage automatique pour le mercure</b>	NF EN 14884
<b>Assurance qualité des systèmes de mesurage automatique pour les poussières</b>	NF EN 13284-2
<b>Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesurage des concentrations en polluants</b>	FD X 43131

## 4.2 Normes de référence pour l'analyse dans l'eau

Tableau 10 : Méthodes d'échantillonnage de référence normalisée dans l'eau

Méthodes d'échantillonnage	Norme de référence
Conservation et manipulation des échantillons	NF EN ISO 5667-3
Conception des programmes et techniques d'échantillonnage	NF EN ISO 5667-1
Techniques d'échantillonnage eaux résiduaires et industrielles	FD T 90-523-2
Cas des effluents aqueux des industries pétrolières	NF T 90-201

« Il est rappelé que certaines méthodes d'analyse peuvent contenir des indications sur l'échantillonnage, la conservation et la manipulation des échantillons. En pareil cas, les indications de la méthode normalisée d'analyse prévalent sur les indications de la norme NF EN ISO 5667-3. Tout prestataire se réclamant d'une méthode d'analyse concernée est donc dans l'obligation d'appliquer les principes d'échantillonnage, de conservation et de manipulation des échantillons qui y figurent. »

Dans le tableau suivant les lettres A ou M indiquent le type de la méthode de référence (A : automatique et continue ou M : manuelle).

Tableau 11 : Méthodes analytiques de référence normalisée dans l'eau

Paramètres à analyser	Norme de référence
pH	NF T 90008 M
Couleur	NF EN ISO 7887 M
Matières en suspension totales	NF EN 872 (1) M
DBO <sub>5</sub>	NF EN 1899-1 (2) M
DCO	NF T 90101 M
COT	NF EN 1484 M
Cyanures totaux	NF T 90-107 M
Indice phénols (cas général)	XP T 90109 M
Indice phénols (industries pétrolières)	NF T 90204 M
Hydrocarbures totaux (cas général)	NF EN ISO 9377-2 + NF EN ISO 11423-1 (3)
Hydrocarbures totaux (industries pétrolières)	NF M 07-203 (4) M
Halogènes des composés organiques halogénés adsorbables (AOX)	NF EN ISO 9562 M
Légionelle (*)	NF T 90-431
<p>(1) En cas de colmatage, c'est à dire pour une durée de filtration supérieure à 30 minutes, la norme NFT 90-105-2 est utilisable.</p> <p>(2) Dans le cas de teneurs basses, inférieures à 3 mg/l, la norme NF EN 1899-2 est utilisable.</p> <p>(3) Dès sa parution, la norme XP T 90 124 devra être utilisée à la place de la norme NF EN ISO 11423-1.</p> <p>(4) L'utilisation de la norme NF M 07-203 n'est tolérée que pour les mesurages d'autosurveillance réalisés dans les rejets aqueux des industries pétrolières ; une comparaison avec des mesurages effectués selon les normes de référence du cas général doit être régulièrement effectuée.</p> <p>(*) Paramètre non concerné par cette étude</p>	

Cet arrêté est en cours de révision. La principale évolution prévue pour les normes de référence concernant l'analyse des eaux est la séparation de l'analyse des hydrocarbures totaux, norme de référence spécifique pour le cas général et pour le cas « industries pétrolières ».

*Tableau 12 : Evolution possible pour les méthodes analytiques de référence*

<b>Paramètres à analyser</b>	<b>Norme de référence</b>
<b>Hydrocarbures totaux (cas général)</b>	NF EN ISO 9377-2 + NF-EN ISO 11423-1 (3) M
<b>Hydrocarbures totaux (industries pétrolières)</b>	NF M 07-203 (4) M

(3) Dès sa parution, la norme XP T 90 124 devra être utilisée à la place de la norme NF EN ISO 11423-1.

(4) L'utilisation de la norme NF M 07-203 n'est tolérée que pour les mesurages d'autosurveillance réalisés dans les rejets aqueux des industries pétrolières ; une comparaison avec des mesurages effectués selon les normes de référence du cas général doit être régulièrement effectuée.

## 5. SURVEILLANCE DE L'IMPACT SUR L'AIR AMBIANT ET LE MILIEU AQUATIQUE.

L'article L 122-1 du code de l'environnement fixe un grand principe du droit de l'environnement :

*«Les travaux et projets d'aménagement qui sont entrepris par une collectivité publique ou qui nécessitent une autorisation ou une décision d'approbation, ainsi que les documents d'urbanisme doivent respecter les préoccupations d'environnement ».*

Ce principe découle d'une conviction désormais partagée par tous : les actions mal contrôlées, menées sans réflexion globale préalable, c'est-à-dire les projets conçus dans le seul souci de leur rentabilité immédiate et sans évaluation environnementale en amont, provoquent le plus souvent une dégradation de notre patrimoine, de notre cadre de vie et de notre santé.

Le respect des préoccupations d'environnement est l'une des conditions du développement durable acté lors de la conférence de Rio-de-Janeiro en 1992 et visé explicitement par l'article L 110-1 du code français de l'environnement.

Une étude d'impact est destinée à :

- **" concevoir un meilleur projet**

Pour le promoteur d'un projet, elle constitue le moyen de démontrer qu'il prend bien en compte les préoccupations d'environnement.

Elle doit être considérée comme un outil performant pour intégrer l'environnement dans les projets d'aménagement et donc favoriser la conception de projets :

- respectueux de l'homme, des paysages et des milieux naturels,
- soucieux d'économiser l'espace, d'épargner les espèces, de limiter la pollution de l'eau, de l'air ou des sols ;

- **" éclairer l'autorité administrative sur la décision à prendre**

Parce qu'elle est préalable à la décision administrative d'autorisation ou d'approbation d'un équipement, d'un ouvrage ou d'un aménagement, l'étude d'impact contribue :

- **à informer** l'autorité administrative compétente pour autoriser les travaux (ministre, préfet, président du Conseil régional ou général, maire) sur la nature et le contenu de la décision à prendre (autorisation, approbation, refus) ;
- **à guider** celle-ci pour définir les conditions dans lesquelles cette autorisation est donnée (mise en œuvre des mesures de suppression, de réduction et de compensation des effets dommageables, par exemple) ;
- **à définir** les conditions du respect des engagements pris par le maître d'ouvrage (suivi des conséquences du projet sur l'environnement pendant les phases de réalisation et d'exploitation, par exemple) ;

- **" informer le public et le faire participer à la prise de décision**

Depuis les premières ébauches du projet jusqu'à l'enquête publique, la participation active et continue du public est essentielle car elle contribue à la définition des alternatives et des variantes du projet étudié. Pour le maître d'ouvrage, l'élaboration de l'étude d'impact constitue l'occasion d'engager le dialogue avec la population, les associations et les partenaires institutionnels.

Avant de finaliser son projet, il peut ainsi expliquer sa démarche d'intégration de l'environnement, mais aussi affirmer sa capacité à prendre en compte les préoccupations de ses interlocuteurs.

Les exigences en termes d'études d'impacts sont précisées dans les textes réglementaires suivants :

- Décret 2011-2019 du 29 décembre 2011 portant réforme des études d'impact des projets de travaux, d'ouvrages ou d'aménagements.
- Code de l'Environnement – Livre V – Titre I (Installations Classées) et article R122-5 (Contenu de l'Article R122.5 du Code de l'Environnement).

- Loi n° 2010-788 du 12 juillet 2010 portant engagement national pour l'environnement, dite loi Grenelle II.

Nous reprenons ici les principaux éléments réglementaires du texte le plus récent qui apporte des modifications aux autres textes plus anciens.

### **Décret n° 2011-2019 du 29 décembre 2011 portant réforme des études d'impact des projets de travaux, d'ouvrages ou d'aménagements**

Objet : modification du contenu et du champ d'application des études d'impact sur l'environnement des projets de travaux, d'ouvrages et d'aménagements, définis dans le Code de l'Environnement.

Entrée en vigueur : les dispositions du décret s'appliquent aux projets dont le dossier de demande d'autorisation, d'approbation ou d'exécution est déposé auprès de l'autorité compétente à compter du 1er juin 2012.

Désormais, seuls sont soumis à étude d'impact les projets mentionnés en annexe à l'article R. 122-2 du code de l'environnement. En fonction de seuils qu'il définit, le décret impose soit une étude d'impact obligatoire en toutes circonstances, soit une étude d'impact au cas par cas, après examen du projet par l'autorité de l'Etat compétente en matière d'environnement. Il définit également le contenu du « cadrage préalable » de l'étude d'impact, qui peut être demandé par le maître d'ouvrage à l'autorité administrative compétente pour autoriser les projets. La notice d'impact précédemment imposée pour certaines catégories de projets disparaît.

Les Art. R 122-4 et 5 définissent le contenu de l'étude d'impact :

« L'autorité compétente précise les éléments permettant au pétitionnaire ou maître d'ouvrage d'ajuster le contenu de l'étude d'impact à la sensibilité des milieux et aux impacts potentiels du projet sur l'environnement ou la santé humaine, notamment le degré de précision des différentes thématiques abordées dans l'étude d'impact.

« L'avis de l'autorité compétente indique notamment :

- les zonages, schémas et inventaires relatifs à la ou aux zones susceptibles d'être affectées par le projet ;
- les autres projets connus, tels que définis au 4° du II de l'article R. 122-5, avec lesquels les effets cumulés devront être étudiés ;
- la nécessité d'étudier, le cas échéant, les incidences notables du projet sur l'environnement d'un autre Etat, membre de l'Union européenne ou partie à la Convention du 25 février 1991 sur l'évaluation de l'impact sur l'environnement dans un contexte transfrontière signée à Espoo ;
- la liste des organismes susceptibles de fournir au pétitionnaire des informations environnementales utiles à la réalisation de l'étude d'impact. »

« Cet avis peut également préciser le périmètre approprié pour l'étude de chacun des impacts du projet. »

« Le contenu de l'étude d'impact est proportionné à la sensibilité environnementale de la zone susceptible d'être affectée par le projet, à l'importance et la nature des travaux, ouvrages et aménagements projetés et à leurs incidences prévisibles sur l'environnement ou la santé humaine. »

On étudiera par exemple la compatibilité du projet avec tous les plans locaux applicables tels que les PLU (plans locaux d'urbanisme), les SAGE (schémas d'aménagement et de gestion des eaux), les SDAGE (schémas directeurs d'aménagement et de gestion des eaux), les SCOT (schémas de cohérence territoriale), les schémas de cohérence écologique, les trames vertes, ...

« II.-L'étude d'impact présente :

- 1° Une description du projet comportant des informations relatives à sa conception et à ses dimensions, y compris, en particulier, une description des caractéristiques physiques de l'ensemble du projet et des exigences techniques en matière d'utilisation du sol lors des phases de construction et de fonctionnement et, le cas échéant, une description des principales caractéristiques des procédés de stockage, de production et de fabrication, notamment mis en œuvre pendant l'exploitation, telles que la nature et la quantité des matériaux utilisés, ainsi qu'une estimation des types et des quantités des résidus et des émissions attendus résultant du fonctionnement du projet proposé.

« Pour les installations relevant du titre Ier du livre V du présent code et les installations nucléaires de base relevant du titre IV de la loi n°2006-686 du 13 juin 2006 modifiée relative à la transparence et à la sécurité en matière nucléaire, cette description pourra être complétée dans le dossier de demande d'autorisation en application de l'article R. 512-3 et de l'article 8 du décret n° 2007-1557 du 2 novembre 2007 modifié relatif aux installations nucléaires de base et au contrôle, en matière de sûreté nucléaire, du transport de substances radioactives ;

- 2° Une analyse de l'état initial de la zone et des milieux susceptibles d'être affectés par le projet, portant notamment sur la population, la faune et la flore, les habitats naturels, les sites et paysages, les biens matériels, les continuités écologiques telles que définies par l'article L. 371-1, les équilibres biologiques, les facteurs climatiques, le patrimoine culturel et archéologique, le sol, l'eau, l'air, le bruit, les espaces naturels, agricoles, forestiers, maritimes ou de loisirs, ainsi que les interrelations entre ces éléments ;
- 3° Une analyse des effets négatifs et positifs, directs et indirects, temporaires (y compris pendant la phase des travaux) et permanents, à court, moyen et long terme, du projet sur l'environnement, en particulier sur les éléments énumérés au 2° et sur la consommation énergétique, la commodité du voisinage (bruits, vibrations, odeurs, émissions lumineuses), l'hygiène, la santé, la sécurité, la salubrité publique, ainsi que l'addition et l'interaction de ces effets entre eux ;
- 4° Une analyse des effets cumulés du projet avec d'autres projets connus. Ces projets sont ceux qui, lors du dépôt de l'étude d'impact :
  - ont fait l'objet d'un document d'incidences au titre de l'article R. 214-6 et d'une enquête publique ;
  - ont fait l'objet d'une étude d'impact au titre du présent code et pour lesquels un avis de l'autorité administrative de l'Etat compétente en matière d'environnement a été rendu public.
  - Sont exclus les projets ayant fait l'objet d'un arrêté au titre des articles R. 214-6 à R. 214-31 mentionnant un délai et devenu caduc, ceux dont la décision d'autorisation, d'approbation ou d'exécution est devenue caduque, dont l'enquête publique n'est plus valable ainsi que ceux qui ont été officiellement abandonnés par le pétitionnaire ou le maître d'ouvrage ;
- 5° Une esquisse des principales solutions de substitution examinées par le pétitionnaire ou le maître d'ouvrage et les raisons pour lesquelles, eu égard aux effets sur l'environnement ou la santé humaine, le projet présenté a été retenu ;
- 6° Les éléments permettant d'apprécier la compatibilité du projet avec l'affectation des sols définie par le document d'urbanisme opposable, ainsi que, si nécessaire, son articulation avec les plans, schémas et programmes mentionnés à l'article R. 122-17, et la prise en compte du schéma régional de cohérence écologique dans les cas mentionnés à l'article L. 371-3 ;
- 7° Les mesures prévues par le pétitionnaire ou le maître de l'ouvrage pour :
  - éviter les effets négatifs notables du projet sur l'environnement ou la santé humaine et réduire les effets n'ayant pu être évités ;
  - compenser, lorsque cela est possible, les effets négatifs notables du projet sur l'environnement ou la santé humaine qui n'ont pu être évités ni suffisamment réduits. S'il n'est pas possible de compenser ces effets, le pétitionnaire ou le maître d'ouvrage justifie cette impossibilité.
  - La description de ces mesures doit être accompagnée de l'estimation des dépenses correspondantes, de l'exposé des effets attendus de ces mesures à l'égard des impacts du projet sur les éléments visés au 3° ainsi que d'une présentation des principales modalités de suivi de ces mesures et du suivi de leurs effets sur les éléments visés au 3° ;
- 8° Une présentation des méthodes utilisées pour établir l'état initial visé au 2° et évaluer les effets du projet sur l'environnement et, lorsque plusieurs méthodes sont disponibles, une explication des raisons ayant conduit au choix opéré ;

- 9° Une description des difficultés éventuelles, de nature technique ou scientifique, rencontrées par le maître d'ouvrage pour réaliser cette étude ;
- 10° Les noms et qualités précises et complètes du ou des auteurs de l'étude d'impact et des études qui ont contribué à sa réalisation ;
- 11° Lorsque certains des éléments requis en application du II figurent dans l'étude de maîtrise des risques pour les installations nucléaires de base ou dans l'étude des dangers pour les installations classées pour la protection de l'environnement, il en est fait état dans l'étude d'impact ;
- 12° Lorsque le projet concourt à la réalisation d'un programme de travaux dont la réalisation est échelonnée dans le temps, l'étude d'impact comprend une appréciation des impacts de l'ensemble du programme. »

Le ministre chargé de l'environnement peut se saisir, de sa propre initiative ou sur proposition de toute personne physique ou morale, de toute étude d'impact relevant de la compétence du préfet de région en application du III du présent article. Il demande alors communication du dossier du projet à l'autorité compétente pour prendre la décision d'autorisation, d'approbation ou d'exécution de l'ouvrage ou de l'aménagement projeté. A réception de cette demande, l'autorité compétente fait parvenir le dossier sous quinzaine au ministre chargé de l'environnement, qui dispose d'un délai de deux mois à compter de la réception du dossier pour lui donner son avis. Lorsqu'il est fait application de cette disposition, les délais d'instruction sont prolongés de trois mois au maximum ;

« L'étude d'impact ainsi que, le cas échéant, la décision, visée au IV de l'article R. 122-3, rendant obligatoire la réalisation d'une étude d'impact et l'avis de l'autorité de l'Etat compétente en matière d'environnement visé à l'article R. 122-7 sont insérés dans les dossiers soumis à enquête publique ou mis à disposition du public conformément à l'article L. 122-1-1. »

« La décision d'autorisation, d'approbation ou d'exécution du projet mentionne :

- 1° Les mesures à la charge du pétitionnaire ou du maître d'ouvrage, destinées à éviter les effets négatifs notables du projet sur l'environnement ou la santé humaine, réduire les effets n'ayant pu être évités et, lorsque cela est possible, compenser les effets négatifs notables du projet sur l'environnement ou la santé humaine qui n'ont pu être ni évités ni suffisamment réduits ;
- 2° Les modalités du suivi des effets du projet sur l'environnement ou la santé humaine ;
- 3° Les modalités du suivi de la réalisation des mesures prévues au 1° ainsi que du suivi de leurs effets sur l'environnement, qui font l'objet d'un ou plusieurs bilans réalisés selon un calendrier que l'autorité compétente pour autoriser ou approuver détermine. Ce ou ces bilans sont transmis pour information par l'autorité compétente pour prendre la décision d'autorisation, d'approbation ou d'exécution à l'autorité administrative de l'Etat compétente en matière d'environnement.
- « II. — Les mesures compensatoires ont pour objet d'apporter une contrepartie aux effets négatifs notables, directs ou indirects, du projet qui n'ont pu être évités ou suffisamment réduits. Elles sont mises en œuvre en priorité sur le site endommagé ou à proximité de celui-ci afin de garantir sa fonctionnalité de manière pérenne. Elles doivent permettre de conserver globalement et, si possible, d'améliorer la qualité environnementale des milieux.  
« III. — Le contenu du dispositif de suivi est proportionné à la nature et aux dimensions du projet, à l'importance de ses impacts prévus sur l'environnement ou la santé humaine ainsi qu'à la sensibilité des milieux concernés.
- « Art. R. 122-15.-I. — Le suivi des mesures prévues au 1° du I de l'article R. 122-14 consiste en une présentation de l'état de réalisation de ces mesures, à travers un ou plusieurs bilans, permettant de vérifier le degré d'efficacité et la pérennité de ces mesures, sur une période donnée.
- « II. — Au vu du ou des bilans du suivi des effets du projet sur l'environnement, une poursuite de ce suivi peut être envisagée par l'autorité qui a autorisé ou approuvé le projet.  
« III. — Les dispositions du présent article et de l'article R. 122-14 s'appliquent sous réserve de dispositions plus contraignantes prévues par d'autres réglementations. En particulier, elles ne s'appliquent pas aux installations relevant du titre Ier du livre V, ni aux installations relevant de la [loi n° 2006-686 du 13 juin 2006](#) relative à la transparence et à la sécurité en matière nucléaire. »

## **LA SURVEILLANCE DES REJETS ATMOSPHERIQUES ET LIQUIDES**



## **6. LES MESURAGES DES EMISSIONS ATMOSPHERIQUES DE GAZ ET PARTICULES**

### **6.1 Les différents types de méthodes de mesure et leur capacité à réaliser des mesurages cumulatifs représentatifs**

#### **6.1.1 L'impact de l'évolution réglementaire sur les méthodes mises en jeu**

Le mesurage des concentrations et des flux de polluants atmosphériques à l'émission est un élément important dans le processus de compréhension, de gestion et d'information de ces émissions.

Aujourd'hui, les outils métrologiques doivent également permettre d'apporter des données fiables et représentatives du fonctionnement d'une installation en vue de répondre à différents systèmes de reportage tel que celui du registre des émissions polluantes GEREPRTR et permettre une évaluation robuste des risques sanitaires induits par l'installation.

Cependant l'arsenal réglementaire s'est considérablement étoffé ces dernières années avec l'imposition de mise en œuvre des meilleures techniques disponibles prévues par la directive sur la prévention et le contrôle des pollutions (directive IPPC), le Plan National Santé Environnement (PNSE), les engagements européens ou internationaux conduisant à réduire davantage les flux de polluants nationaux. Il en ressort plusieurs problématiques nouvelles :

- les valeurs limites d'émission sont révisées à la baisse et se rapprochent des limites de quantification des méthodes de mesure jusqu'alors utilisées, ce qui pose le problème du niveau de qualité trop faible des données recueillies (forte incertitude de mesure) et la nécessité de passer à d'autres techniques de mesure plus performantes. Dans ce domaine on privilégiera les méthodes automatiques en raison de la possibilité d'un suivi plus représentatif des émissions et de la possibilité d'atteindre des incertitudes de mesure plus faibles que pour les méthodes manuelles.
- Augmentation du nombre de polluants à mesurer, dont des polluants présents en très faibles quantités mais associés à des risques sanitaires majeurs même à faible dose.
- Nécessité d'évaluer les émissions diffuses.

Note : Nous ne traitons dans cet ouvrage que des émissions canalisées, un autre ouvrage traitant des émissions diffuses ayant été récemment élaboré pour l'association RECORD.

#### **6.1.2 Les contraintes des mesurages à l'émission**

Les gaz à caractériser sont souvent chauds, humides et poussiéreux. Le matériel d'analyse étant particulièrement sensible à l'encrassement des cellules ou des capillaires il conviendra de traiter les gaz avant l'arrivée aux analyseurs de gaz en éliminant les particules, voire la vapeur d'eau (cf.7.4.2.3).

Les gaz sont corrosifs en présence de composés acides et d'humidité. Les matériaux choisis pour la constitution des lignes de prélèvement, conditionnement et analyse des gaz devront être inertes vis-à-vis des effluents à caractériser : verre, PTFE, Titane, Hastelloy.

Les concentrations à mesurer sont souvent faibles. Les techniques d'analyse sélectionnées doivent être particulièrement sensibles et sélectives (cf. 2.1.1.1 et NF EN 15267-3).

Le personnel travaillant en plateforme en extérieur et en hauteur doit avoir les habilitations nécessaires pour y travailler (travail en hauteur, sécurité électrique).

L'installation doit avoir été conçue selon les règles de l'art décrites dans la norme NF EN 15259 (Mesurage des émissions de sources fixes – Exigences relatives aux sections et aux sites de mesure et relatives à l'objectif, au plan et au rapport de mesure) et pour faciliter le travail sur la plateforme.

## 6.1.3 Sections de mesure et représentativité des mesures

### 6.1.3.1 Généralités

Les rejets en polluants sont exprimés en concentrations massiques et/ou en flux horaire. Les mesurages doivent donc être associés à des mesurages de débit volumique des effluents gazeux rejetés.

Note : si les VLE sont exprimées pour une valeur de référence donnée en oxygène, il convient de mettre en œuvre un suivi de la concentration en oxygène en parallèle des mesurages.

La qualité des mesurages est étroitement liée :

- A la section de mesure (représentativité des gaz au niveau de la section de mesure et facilité de mise en œuvre dans de bonnes « conditions »).
- A la stratégie d'échantillonnage qui doit permettre d'obtenir un échantillon représentatif, c'est-à-dire prenant en compte :
  - La variabilité du rejet dans le temps,
  - Le degré d'homogénéité de la distribution spatiale du mesurand dans le conduit.

### 6.1.3.2 Section de mesure

Les mesurages nécessitent une section de mesure, des orifices d'accès et des plates-formes de travail appropriées (cf. norme NF EN 15259).

La position de la section de mesure doit permettre un mesurage représentatif de l'effluent pour la détermination de la concentration en polluant et du débit volumique : la section explorée au moyen d'une canne de prélèvement ou d'un tube de Pitot ne représente qu'une fraction très faible de la section de mesure ( $10^{-3}$  à  $10^{-6}$ ). La représentativité de l'échantillon va donc dépendre essentiellement des caractéristiques de l'écoulement et du choix de la section de mesure.

Des prescriptions sur les conditions d'écoulement au niveau de la section de mesure, permettant de garantir la représentativité et la fiabilité des mesurages, sont définies dans les normes relatives aux mesurages de débit volumique (EN ISO 16911 «Emissions des sources fixes - Mesurage de la vitesse et du débit-volume des courants gazeux dans des conduites ») et dans les normes de mesurages de la concentration en poussières (NF EN 13284-1 « Émissions de sources fixes - Détermination de la faible concentration en masse de poussières - Partie 1 : méthode gravimétrique manuelle »).

L'écoulement doit être :

- stable et établi,
- sans rotation, ni retour de flux (prescriptions normatives : angle de giration par rapport à l'axe du conduit inférieur à  $15^\circ$ ),
- avec une répartition des concentrations aussi uniforme que possible sur la section de mesure.

Les conditions de stabilité requises sont en général obtenues lorsque la section de mesure :

- est située sur une portion de conduit rectiligne, de préférence verticale (évite la stratification, ou un dépôt si vitesse faible) et avec une forme et une aire de section transversale constantes.
- est aussi éloignée que possible de tout obstacle qui pourrait provoquer une modification de la direction du flux de gaz (par exemple ventilateur, coude, ...) : avec une longueur droite de conduit de 5 Dh (Dh : diamètre hydraulique) en amont de la section de mesure et 2 Dh en aval (ou 5 Dh avant l'émission à l'atmosphère).

*Note : Toutefois si plusieurs flux de gaz provenant de différentes installations sont mélangés dans le même conduit, un dispositif créant une turbulence peut être souhaitable pour homogénéiser le mélange avant la section droite.*

La plate-forme de mesurage doit permettre de :

- Recevoir en toute sécurité équipement et personnel,
- Permettre de disposer d'un dégagement suffisant pour une mise en œuvre correcte du mesurage,
- Fournir des connections au réseau électrique d'une puissance appropriée et suffisamment protégées.

Enfin, les orifices d'accès au conduit doivent permettre de réaliser des prélèvements aux points spécifiés. Dans le cas d'un écoulement non homogène nécessitant une exploration en plusieurs points sur 2 axes, les orifices adéquats doivent être disponibles.

La conduite est, quant à elle, sélectionnée en fonction de l'objectif poursuivi. Les réceptions d'installation d'épuration impliquent par exemple des mesurages réalisés simultanément en amont et en aval du système de traitement.

### 6.1.3.3 Stratégie d'échantillonnage : représentativité dans le temps et dans l'espace

#### 6.1.3.3.1 Représentativité dans le temps

Plusieurs intervalles de temps doivent être considérés :

- La période à laquelle est effectué le mesurage,
- Le temps de moyennage,
- La fréquence des mesurages.

La durée du mesurage peut ne correspondre qu'à un temps très faible du temps de fonctionnement annuel d'une installation dans le cas d'un contrôle réglementaire ponctuel. Il est donc essentiel de choisir cet intervalle de temps en prenant en compte la variabilité temporelle de fonctionnement de l'installation. Il faut donc veiller à établir un moyen de surveillance du niveau réel de fonctionnement de l'installation pendant les mesurages (concertation avec l'industriel, mesurages directs, relevé de production ...) qui doit figurer dans le rapport d'essais.

#### ➤ **Période à laquelle est effectué le mesurage**

Le choix de cette période peut être crucial pour obtenir un résultat pertinent par rapport à la valeur limite d'émission et l'estimation de la charge. La période de mesurage dépend en particulier des conditions de fonctionnement du procédé et de l'objectif des mesurages :

- Fonctionnement « normal » de l'installation selon un mode continu ou cyclique : période de cycle particulière visée par le mesurage (par exemple démarrage, période de stabilisation du process), ou émission moyenne attendue,
- Utilisation d'un combustible ou d'une charge spécifique à qualifier,
- Fonctionnement du process dans des conditions spécifiques de charge à qualifier : par exemple en sur ou sous charge ; différentes approches de mesurage peuvent alors être nécessaires car les concentrations en polluant peuvent excéder la gamme de la méthode utilisée pour des mesurages dans des conditions normales de fonctionnement de l'installation. Les sous et sur charges incluent les périodes de démarrage, les fuites, les dysfonctionnements, les arrêts momentanés, et les phases de maintenance ou d'arrêt.

#### ➤ **Durée du mesurage**

Elle dépend :

- Du mode de fonctionnement de l'installation ; si les émissions sont sujettes à des variations ou à des cycles, l'amplitude et la durée des variations peuvent déterminer les exigences de durée de mesurage ;

- De la demande du prescripteur : par exemple, la durée doit correspondre si possible à la période sur laquelle doit être fait le calcul des valeurs moyennes ; dans le cas d'un process relativement stable avec des pics de courte durée, des mesurages de courtes durées sont effectués si le but est de contrôler les pics en raison d'effets nocifs pouvant apparaître à court terme par exemple, et des mesurages de longue durée sont choisies si le but est de contrôler la charge totale d'émission ;
- Des caractéristiques de la méthode de mesurage et de celles de l'effluent : la durée est notamment fonction de la concentration dans le conduit et de la sensibilité de la méthode de mesurage : elle doit être suffisante pour que la quantité piégée soit supérieure au seuil de quantification de l'analyse mais limitée pour ne pas saturer le support de piégeage ;
- De la dimension du conduit : si une exploration du conduit en plusieurs points est nécessaire, la durée augmente avec la taille du conduit.

#### ➤ **Nombre de mesurages**

Le choix de la fréquence d'échantillonnage / du nombre de mesurages au cours d'une campagne, doit être un compromis entre la représentativité du mesurage (mesurage quasi ponctuel) et le coût induit de la campagne de mesurages.

Le nombre de mesurages doit donc être choisi en fonction de la variabilité de l'effluent gazeux : elle conditionne le nombre de mesurages nécessaire pour obtenir une information statistique représentative.

Note : la variabilité des émissions peut être contrôlée par un mesurage continu et simultané d'un paramètre quelconque.

L'aspect pratique du mesurage c'est-à-dire la difficulté de mise en œuvre et le coût.

De plus, le nombre de résultats peut être aussi imposé par exigence réglementaire.

#### ➤ **Périodicité des mesurages**

La fréquence de mesurage dépend :

- Des exigences réglementaires. (mesurage trimestriel, annuel...),
- Des risques pour l'environnement,
- Du temps d'apparition des effets nocifs : par exemple plus un effet nocif apparaît pour une exposition de courte durée au polluant, plus il convient que les mesurages soient fréquents.

L'approche basée sur le risque pour déterminer la fréquence est la plus utilisée.

Plusieurs niveaux de risques vis-à-vis des dommages créés à l'environnement peuvent être distingués et être assortis de régimes de mesures appropriés. Il est nécessaire de prendre en compte : la probabilité de dépassement des valeurs limites d'émission (fonction par exemple du nombre de sources contribuant à l'émission, de l'inventaire des substances dangereuses qui peuvent être émises dans les conditions normales ou anormales de fonctionnement, de la capacité de traitement des effluents en excès, des fluctuations dans la composition de l'effluent...) et les conséquences de ces dépassements (en tenant compte de la gravité des effets d'une substance, de la localisation de l'installation, des conditions météorologiques, du taux de dilution avant dépôt dans les milieux...). Ainsi la fréquence des mesurages est choisie en combinant le risque d'occurrence de dépassement et l'importance des conséquences.

#### 6.1.3.3.2 Représentativité dans l'espace

Un composé sous forme gazeuse peut être prélevé en un seul point de la section s'il a été montré l'homogénéité de la distribution du mesurande sur la section de mesurage.

Dans le cas où la distribution du mesurande sur la section de mesurage n'est pas homogène, le prélèvement doit être effectué en plusieurs points dont le nombre est conditionné par :

- Le diamètre intérieur du conduit
- L'hétérogénéité,
- L'éloignement des conditions idéales de longueur droite et de stabilité de l'écoulement,

- La précision de mesurage recherchée.

Un flux est considéré comme homogène si la concentration varie uniquement dans le temps et pas sur la section de mesurage.

L'homogénéité doit être déterminée par exploration de la section de mesurage. Le mesurande pouvant varier dans le temps, un mesurage supplémentaire en un point fixe doit être effectué.

Note 1 la distribution du mesurande peut être non homogène avec une distribution de vitesse homogène.

Note 2 l'homogénéité peut être montrée avec le mesurage d'un autre composé mesuré en continu.

La norme EN 15259 relative à « la stratégie, planification et rapport » pour les mesurages à l'émission, décrit la procédure visant à qualifier le caractère homogène de la section de mesurage et à déterminer le nombre et la position du (des) point(s) de prélèvement. La méthode est basée sur la comparaison statistique entre deux variances, la première déterminée à partir de mesurages obtenus sur les n points du quadrillage de la section de mesurage (prise en compte de la variation due à l'éventuelle hétérogénéité de la section et variation du process), la seconde étant déterminée à partir de mesurages obtenus simultanément au précédentes mais cette fois en un point fixe de la section de mesurage (prise en compte de la variation due à la variation du process).

## 6.1.4 Les différents types de méthodes de mesurage à l'émission des sources fixes

### 6.1.4.1 Les mesurages en continu

Ils sont réalisés sur la base d'un échantillon prélevé et analysé en continu. Notons qu'il n'existe pas toujours de méthodes automatiques pour tous les composés qu'il est nécessaire de mesurer et qu'en conséquence les mesurages manuels suppléeront à cette absence.

#### Points forts :

Ce type d'analyse est bien entendu optimal pour :

- étudier et optimiser les paramètres influant sur le process industriel à caractériser,
- atteindre une représentativité temporelle optimale des émissions de l'installation et de réaliser aisément un cumul des flux émis par celle-ci dans le temps.

Ce type de méthodes est donc à privilégier puisqu'il permet d'avoir accès à l'information de la valeur instantanée du mesurande directement et de sa valeur moyenne sur n'importe quelle durée, notamment pour les inventaires d'émission.

Lorsqu'une technique d'analyse automatique pour le polluant considéré existe, l'incertitude de mesure est souvent plus faible que celle obtenue avec une méthode manuelle dès lors que le système a été validé et évalué par un organisme indépendant tel un organisme de certification.

#### Points sensibles:

Certains systèmes de mesurages peuvent être coûteux à l'achat et à l'entretien mais la réalisation répétée d'essais avec des méthodes manuelles peut s'avérer plus coûteuse encore s'il est exigé d'avoir des données d'émission sur une période conséquente.

Certaines techniques ne sont pas suffisamment sensibles pour assurer la quantification de traces et un mesurage cumulatif par méthode manuelle sera alors plus adapté (exemple : mesurage des dioxines).

Pour les systèmes de mesurage extractifs il convient de positionner le point de prélèvement en un point représentatif (cf. EN 15259 la procédure de vérification de l'homogénéité). C'est un point tout particulièrement important pour le mesurage des poussières.

### 6.1.4.2 Les mesurages « manuels » cumulatifs ou non

Les mesurages manuels sont mis en œuvre:

- par l'organisme de contrôle lorsque il doit vérifier la conformité d'une installation par rapport à la VLE par la méthode de référence (SRM) manuelle : poussières, HCl, HF, Hg, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, métaux, HAP, PCDD/PCDF, PCB,

- par l'exploitant en l'absence de méthode automatique ou lorsqu'il convient de prendre en compte les phases gazeuse et particulaire des composés : HAP, métaux, PCDD/PCDF, PCB.

Ces mesurages consistent à réaliser un prélèvement d'un échantillon représentatif dans la section de mesurage pour collecte du composé à doser sur un média qui est envoyé ensuite en laboratoire pour être analysé. Si le polluant à doser est particulaire et gazeux, la phase particulaire sera le plus souvent piégée sur un filtre et la phase gazeuse dans une solution d'absorption appropriée ou sur un support solide par adsorption. Les mesurages manuels fournissent un résultat correspondant à une valeur moyenne sur la période de prélèvement. Il s'agit de méthodes cumulatives dont la durée peut être augmentée afin de disposer de quantités suffisantes à doser et telles que la limite de quantification ne dépasse pas 1/10 de la VLEj (exigence de l'arrêté du 11 mars 2010). Le résultat est fourni en différé car il suppose un traitement des échantillons suivi d'une analyse.

Les dispositifs de collecte dans un canister ou une baudruche permettent plus difficilement un remplissage progressif et ne permettent pas l'accumulation de matière.

#### **Points forts :**

Les méthodes manuelles intégratives permettent de collecter une quantité de matière suffisante pour atteindre une mesure supérieure à la limite de quantification de la méthode.

Le coût unitaire de ce type d'analyse peut être assez limité, mais est cependant fonction du composé à mesurer.

Les mesurages manuels sont nécessaires lorsque les analyseurs en continu :

- n'existent pas sur le marché pour les constituants que l'on souhaite mesurer : HAP, dioxines, fluor total, métaux lourds ...
- doivent être calibrés par rapport à une méthode de référence manuelle : HCl, HF, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, etc.

#### **Points sensibles:**

Nous ne pouvons donc avoir accès à l'information du mesurand qu'en différé et il s'agira d'une valeur moyenne sur la période de temps de mesurage considéré. Il est donc difficile d'assurer le réglage d'une installation avec un tel type de mesurage.

La répétition de ces mesurages manuels afin de disposer d'une bonne couverture temporelle des conditions de fonctionnement de l'installation est la seule solution pour atteindre une bonne représentativité des mesures caractérisant le fonctionnement habituel de l'installation. Cependant le coût de ces mesurages répétés risque d'être très rapidement prohibitif par rapport à des mesurages en continu, surtout lorsque la technique analytique requiert une préparation longue de l'échantillon (par exemple une extraction des composés déposés sur les filtres ou adsorbés sur des supports solides).

La mise en œuvre des méthodes manuelles est délicate et demande une technicité et expérience importante pour limiter les sources de biais de mesurage. Malgré cela les incertitudes de mesure sont souvent conséquentes et souvent sensiblement plus élevées que pour les méthodes automatiques.

#### **6.1.4.3 Les mesurages semi-continus**

Ils sont caractérisés par une étape d'échantillonnage où les polluants sont collectés avec un prétraitement éventuel (par exemple passage dans une colonne chromatographique pour séparation des composés) avant analyse. Lorsque les méthodes de mesurages sont automatiques le cycle d'aspiration pour accumulation peut prendre quelques dizaines de secondes à plusieurs minutes (exemples : mesurage alternatif de NO et de NO+NO<sub>2</sub> dans un analyseur selon le principe de la chimiluminescence ; mesurage alternatif de CH<sub>4</sub> et COVT pour un analyseur FID avec un seul canal de mesurage ; mesurage de composés gazeux par FTIR). Lorsque la méthode mise en œuvre est manuelle il est quelquefois intéressant ou/et nécessaire d'accumuler le composé à doser sur le média afin de disposer d'une quantité suffisante à quantifier (cas du mesurage des dioxines et furanes sur des périodes de 2 à 4 semaines avec la méthode manuelle EN 1948 automatisée).

### Points forts :

Technique utilisée lorsque au moins deux composés sont à analyser dans l'échantillon prélevé et exigeant que l'analyse soit faite alternativement dans la cellule (cf. exemples cités plus haut : NO/NO<sub>x</sub> ; COVT/CH<sub>4</sub>/COVnm) ou successivement (chromatographie gazeuse équipé de son détecteur) ;

Technique utilisée lorsque les concentrations à mesurer sont si faibles qu'un processus d'accumulation du composé à doser est nécessaire afin de se situer à un niveau de concentration supérieur à la limite de quantification de la méthode.

### Points sensibles :

Pas de possibilité de réglage des paramètres du process dès lors que la durée de mesurage est longue (cas des mesurages de concentrations moyennes en dioxines).

## 6.2 Les mesurages manuels cumulatifs ou non

### 6.2.1 Descriptifs des mesurages

Les mesurages manuels cumulatifs comportent plusieurs phases :

#### 6.2.1.1 Echantillonnage et prélèvement

Le prélèvement doit être réalisé de façon à obtenir un échantillon représentatif dans le temps et l'espace.

##### ➤ Représentativité dans l'espace : choix d'une section de mesurage

cf. NF EN 13284-1 pour les polluants particuliers: méthode par quadrillage tenant compte de l'hétérogénéité de l'écoulement (vitesse) et dans des conditions isocinétiques (vitesse et sens du gaz entrant dans la buse d'échantillonnage identiques à la vitesse et au sens du gaz dans le conduit au point de prélèvement).

cf. NF EN 15259 : homogénéité en concentration pour polluants gazeux.

si hétérogénéité => mesurages en plusieurs points (problème pour AMS)

##### ➤ Représentativité dans le temps

- Caractériser chacune des allures de fonctionnement habituelles,
- Caractériser l'ensemble des phases des process cycliques,
- Rattacher les résultats au régime de fonctionnement de l'installation.

##### ➤ Représentativité statistique

Augmenter le nombre de mesurages de façon à limiter l'intervalle de confiance associé à la moyenne

$$\bar{C} \pm t \cdot \sqrt{s_r^2/n + s_L^2}$$

où :

t est le coefficient de Student (dépend du nombre n de mesurage)

s<sub>r</sub> est l'écart type de répétabilité (en fait intralaboratoire de la méthode)

s<sub>L</sub> est l'écart type interlaboratoire de la méthode

n le nombre de mesurages

#### 6.2.1.2 Stockage des échantillons

Eviter toute perte ou transformation du composé à doser.

### 6.2.1.3 Préparation des échantillons

La procédure doit être adaptée à la matrice et à la technique analytique.

### 6.2.1.4 Analyse

La technique doit être adaptée à la matrice et au niveau de concentration.

### 6.2.1.5 Principe des méthodes – Méthodes de référence normalisées

#### ➤ **Principales techniques de piégeage**

Les principales techniques de piégeage sont :

- pour les polluants particulaires : collecte sur des filtres plans (quartz ou PTFE principalement),
- pour les polluants gazeux : l'absorption dans une solution appropriée dans des barboteurs ou l'adsorption sur des supports solides (essentiellement de la résine XAD2).

#### ➤ **Référence des méthodes de référence**

Tableau 13 : méthode manuelles de référence pour l'air à l'émission

Paramètres	Méthode de référence
Vapeur d'eau	NF EN 14790 M
Poussières (TSP)	NF X 44052 M et NF EN 13284-1 M
Poussières (PM)	NF ISO 23210-1 M NF ISO 13271 M NF ISO 25597 M
SO <sub>2</sub>	NF EN 14791 M
N <sub>2</sub> O	XP X 43305 A
HCl	NF EN 1911-1-2-3 M
HF	NF X 43304 M
HAP	NF X 43329 M
Hg	NF EN 13211 M
Dioxines et furannes (PCDD/PCDF)	NF EN 1948-1-2-3 M
As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl et V	NF EN 14385 M
NH <sub>3</sub>	NF X 43303 M

#### ➤ **Poussières :**

- TSP : EN 13284-1, collecte sur filtre plan dans ou hors du conduit
- PM :
  - NF ISO 23210-1 collecte sur filtres des plateaux d'un impacteur ( $C < 50 \text{ mg/m}^3$ )
  - NF ISO 13271 collecte sur filtres d'un impacteur virtuel ( $C > 50 \text{ mg/m}^3$ )
  - NF ISO 25597 pour collecte des particules primaires PM 10 et PM 2.5 par cyclones ainsi que des particules primaires et secondaires obtenues après dilution. Les deux systèmes peuvent être combinés

#### ➤ **Composés gazeux (piégeage par barboteurs) :**

- HCl : NF EN 1911
- NH<sub>3</sub> : NF X 43-303



- SO<sub>2</sub>: NF EN 14791
- Vapeur d'eau: NF EN 14790

Dans le cas de présence de vésicules, les trois premiers composés pouvant être présents dans ces vésicules, le prélèvement doit être réalisé de façon isocinétique sur l'ensemble des points de la section de mesurage. A l'inverse pour la vapeur d'eau la méthode est utilisable s'il n'y a pas de vésicules. Dans le cas contraire la concentration en vapeur d'eau est déterminée sur un abaque à partir d'une mesure de température.

➤ **Composés gazeux et particulaires (piégeage sur filtre et barboteurs) :**

- HF : NF X 43-304
- Hg : NF EN 12338
- Métaux : NF EN 14385

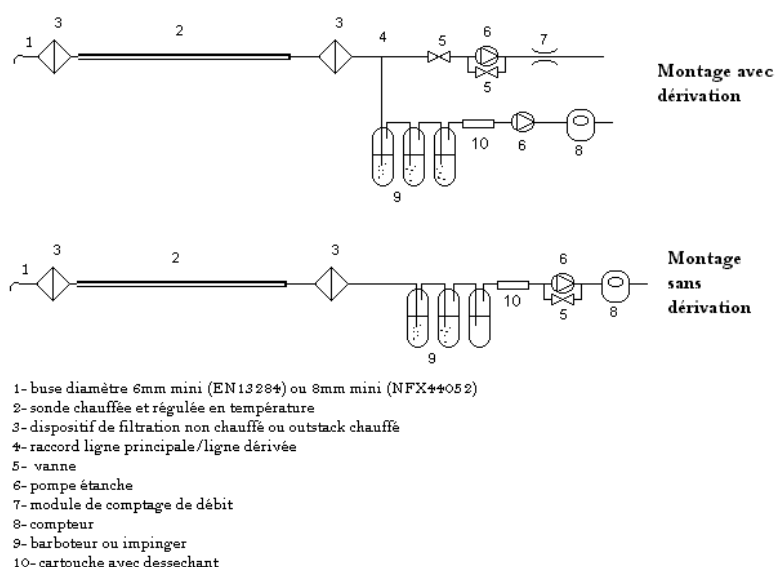


Figure 1 : Schéma de piégeage par barboteurs des composés gazeux et sur filtre pour les composés particulaires :

➤ **Composés gazeux (adsorption) et particulaires**

- HAP : NF X43-329
- PCDD/PCDF : NF EN 1948-1 à 3
- PCB: NF EN 1948-4

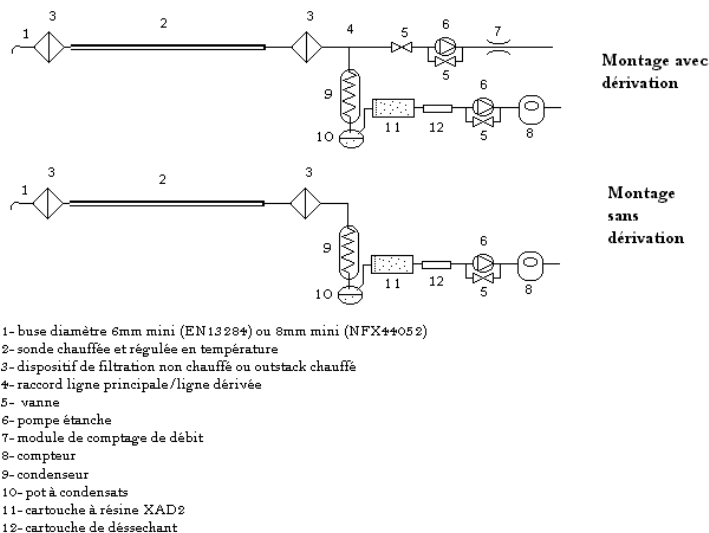


Figure 2 : Schéma de piégeage par adsorbant solides des composés gazeux et sur filtre pour les composés particulaires

### 6.2.1.6 Structure des normes des méthodes de référence

Les normes européennes des méthodes manuelles sont structurées de façon identique et traitent des points suivants :

- Domaine d'application
- Principe de mesurage et diverses variantes de la méthode
- Méthode d'échantillonnage :
  - Selon la norme EN 13284-1 si le composé est présent dans la phase particulaire
  - Selon l'EN 15259 si le composé est uniquement présent dans la phase gazeuse
- Matériaux autorisés et exigences particulières
- Solutions d'absorption ou support solide d'adsorption – liquides de rinçage
- Exigences relatives à la conservation des échantillons
- Techniques de préparation des échantillons
- Techniques d'analyse
- Caractéristiques de performance et critères (dont l'incertitude de mesure)
- Procédures d'assurance qualité permettant de valider le mesurage :
  - Blanc de site (critère : la plupart du temps : 10% de la VLE et périodicité)
  - Contrôle d'étanchéité (débit de fuite < 2% du débit nominal)
  - Efficacité du média filtrant (99,5% avec un aérosol de 0,5 µm)
  - Efficacité des systèmes de piégeage de la phase gazeuse (critère : 90% ou 95% et périodicité)
- Annexes avec diverses informations sur la validation de la méthode, le calcul d'incertitude...

#### ➤ **Poussières et particules fines**

Ces méthodes sont décrites au § 6.4.3.1 pour l'indice pondéral et au § 6.4.3.2 pour le mesurage des particules fines.

➤ **HCl : NF EN 1911**

Domaine d'application

La méthode s'applique aux gaz résiduels dont la concentration en chlorures, exprimée sous forme de concentration en HCl, peut varier entre 1 mg.m<sup>-3</sup> et 5 000 mg.m<sup>-3</sup>.

Principe

La méthode est basée sur la détermination de la teneur en ions chlorure, exprimée sous forme de concentration en HCl, émise dans l'atmosphère par les conduits et les cheminées.

Un volume connu d'effluents gazeux est prélevé de manière représentative dans un conduit ou une cheminée pendant une durée déterminée, à un débit contrôlé, avec une sonde chauffée. Un filtre chauffé élimine les poussières dans le volume prélevé, puis le flux gazeux contenant les chlorures gazeux passe dans une série d'absorbants contenant une solution d'absorption (eau exempte de chlorure).

Après le prélèvement, les solutions sont analysées selon l'une des méthodes suivantes :

- titrage par l'argent : méthode potentiométrique ;
- spectrophotométrie au thiocyanate mercurique ;
- chromatographie d'échange d'ions.

Points forts et sensibles ; incertitude

Voir fiche HCl en annexe

➤ **NH<sub>3</sub> : NF X 43-303**

Domaine d'application

La technique s'applique à des effluents gazeux plus ou moins chargés en poussières et dont la concentration en NH<sub>3</sub> peut varier entre 0,1 mg/m<sup>3</sup> et 200 mg/m<sup>3</sup> dans les conditions normales de pression et de température. La limite de détection de la méthode est estimée à 0,1 mg/m<sup>3</sup> pour un volume prélevé de 0,1 m<sup>3</sup>.

Principe

Le prélèvement doit être réalisé conformément à la norme NF X 44-052 ou NF EN 13284-1 si les effluents renferment des vésicules susceptibles de contenir de l'ammoniac dissout ou si plusieurs mesurages sont réalisés simultanément et requièrent la détermination de phases particulières. L'échantillon est prélevé au moyen d'une canne de prélèvement équipée de son filtre et maintenu à une température au moins égale à 20 °C au-dessus du point de rosée. L'ammoniac est piégé par absorption dans une solution d'acide sulfurique de titre supérieur ou égal à 0,05 M.

Deux techniques analytiques sont proposées : la chromatographie d'échange d'ions et la spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

Points forts et sensibles ; incertitude

voir fiche NH<sub>3</sub> en annexe

➤ **SO<sub>2</sub> : NF EN 14791**

Domaine d'application

La présente Norme européenne est validée avec une solution d'absorption à 0,3 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jusqu'à 1 000 mg/m<sup>3</sup> et avec une solution d'absorption à 3,0 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jusqu'à 2 000 mg/m<sup>3</sup>.

Principe

Un échantillon de gaz représentatif est prélevé au moyen d'une sonde chauffée à température régulée. L'échantillon est filtré et prélevé à travers des solutions d'absorption au peroxyde d'hydrogène pendant une durée spécifiée et à un débit contrôlé. Le dioxyde de soufre contenu dans l'échantillon de gaz est absorbé et oxydé en ions sulfate. La concentration massique du sulfate dans les solutions d'absorption est déterminée par chromatographie d'échange d'ions ou par filtration à l'aide d'une solution de perchlorate de baryum avec le Thorin comme indicateur. Le SO<sub>3</sub>, également absorbé et transformé en ions sulfate, est par conséquent un interférent.

#### Points forts et sensibles ; incertitude

Voir fiche SO<sub>2</sub> en annexe.

*Nota : Si le **mesurage de SO<sub>3</sub>**, doit être réalisé afin de déterminer le point de rosée acide des gaz on se reportera à la norme NF X 43-319.*

#### ➤ **Vapeur d'eau : NF EN 14790**

##### Domaine d'application

La présente Norme européenne s'applique dans la gamme comprise entre 4 % et 40 % d'humidité relative et, pour la concentration en vapeur d'eau, entre 29 g/m<sup>3</sup> et 250 g/m<sup>3</sup> sous forme de gaz humide, bien qu'à une température donnée, la valeur limite de la méthode est liée à la pression maximale de l'eau dans l'air ou le gaz.

##### Principe

Dans le domaine d'application de la présente Norme européenne, on considère que les flux de gaz dans les cheminées ou les conduits sont plus ou moins en équilibre (thermodynamique) adiabatique. Dans ces conditions, les vésicules peuvent se former uniquement si un flux de gaz est saturé en eau. Si le flux de gaz ne contient aucune vésicule, le flux de gaz est considéré comme non saturé en eau. Un échantillon de gaz est prélevé de la cheminée à un débit constant. La vapeur d'eau de cet échantillon est ensuite piégée par adsorption ou par condensation plus adsorption, puis la masse de la vapeur est déterminée par pesage de la masse acquise par l'unité de piégeage.

Si des vésicules sont présentes dans le flux de gaz, la mise en œuvre de la méthode décrite conduit à la surestimation de la teneur en vapeur d'eau. Si la valeur mesurée est égale ou supérieure à la valeur attendue figurant dans le tableau de l'Annexe A de la EN 1490 pour des conditions saturées à la température et à la pression de l'effluent gazeux, cela signifie que la présence de vésicules peut produire des résultats présentant des erreurs systématiques, auquel cas ces résultats doivent être rejetés.

Dans de tels cas, les preuves laissent supposer que le flux de gaz est saturé en vapeur d'eau. Dans ces conditions, la méthode est réduite à la détermination de la température du gaz. Ensuite, la concentration en vapeur d'eau est calculée à partir de la masse théorique de la vapeur d'eau par unité de volume de gaz exprimé dans les conditions standard à l'équilibre gaz/liquide, étant données la température réelle, la pression et la composition du flux de gaz.

#### Points forts et sensibles ; incertitude

Voir fiche H<sub>2</sub>O en annexe.

#### ➤ **HF : NF X 43-304**

##### Domaine d'application

La méthode s'applique à des effluents gazeux plus ou moins chargés en poussières et dont la concentration en HF peut varier entre 0,1 mg/m<sup>3</sup> et 600 mg/m<sup>3</sup>, dans les conditions normales de pression et de température.

##### Principe

Dans le cas général, le prélèvement doit être réalisé conformément à la norme NF X 44-052 ou NF EN 13284-1 selon le niveau de la concentration en poussières. L'échantillon est prélevé de manière isocinétique, la fraction particulaire étant collectée sur un filtre plan maintenu à 20 °C au-dessus du point de rosée sauf en cas de présence de chlorure d'ammonium.

La fraction gazeuse est piégée par absorption dans une solution de soude de titre supérieur ou égal à 0,1 N.

En raison de la grande réactivité du HF gazeux, vis-à-vis de certains matériaux et des particules présentes sur le filtre (la désorption ne se fait qu'à partir de 400 °C), il existe un risque de sous-estimation de ce dernier. Des précautions particulières sont donc prises lors du prélèvement (matériaux, température, rinçage de ligne) lesquelles n'affranchissent pas totalement du phénomène. En conséquence, la répartition entre le HF gazeux et particulaire telle qu'elle ressort de la méthode de prélèvement peut ne pas correspondre à ce qu'il y a dans le conduit.

Les trois techniques analytiques suivantes sont proposées :

- Ionométrie (technique recommandée pour une concentration  $\geq 0,4$  mg/l) ;
- Spectrophotométrie (technique recommandée pour une concentration  $\geq 0,3$  mg/l)
- Chromatographie ionique (technique recommandée pour une concentration  $\geq 0,1$  mg/l).

Points forts et sensibles ; incertitude

Voir fiche HF en annexe.

➤ **Hg : NF EN 13211**

Domaine d'application

La norme a été validée dans le domaine de l'incinération pour la gamme de concentration  $0,001$  mg/m<sup>3</sup> à  $0,5$  mg/m<sup>3</sup>.

Principe

Un échantillon représentatif de l'effluent gazeux provenant d'un conduit ou d'une cheminée pendant un laps de temps donné est extrait, le débit étant contrôlé et le volume connu. Les particules de poussière de l'effluent prélevé sont recueillies sur un filtre, puis le flux gazeux traverse une série d'absorbants contenant une solution d'absorption appropriée pour piéger le mercure gazeux (solution de permanganate de potassium/acide sulfurique - 2 % m/m KMnO<sub>4</sub>/10 % m/m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou solution de dichromate de potassium/acide nitrique - 4 % m/m K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/ 20% m/m HNO<sub>3</sub>).

Les particules de poussière prélevées sur le filtre sont minéralisées pour que le mercure contenu dans la phase particulaire soit dissous dans une solution. Cette solution est alors analysée.

La solution d'absorption provenant des absorbants est traitée et préparée en vue de son analyse.

L'analyse du mercure est réalisée selon l'EN 1483 qui propose deux méthodes :

- Dosage du mercure après réduction par le chlorure d'étain (II) sans enrichissement
- Dosage du mercure après réduction par le borohydrure de sodium

Points forts et sensibles ; incertitude

Voir fiche Hg en annexe.

➤ **Métaux : NF EN 14385**

Domaine d'application

La méthode est applicable à chacun de ces éléments dans la plage de concentration comprise entre  $0,005$  mg/m<sup>3</sup> et  $0,5$  mg/m<sup>3</sup>.

Les éléments spécifiques considérés dans la présente norme sont l'antimoine (Sb), l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), le plomb (Pb), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le thallium (Tl) et le vanadium (V).

Principe

Il s'agit de prélever de façon isocinétique et représentative un volume connu d'effluent gazeux provenant d'un conduit de fumée ou d'une cheminée pendant un intervalle de temps donné et à un débit contrôlé conformément à l'EN 13284-1:2001. Les poussières contenues dans le volume de gaz prélevé sont collectées sur un filtre. Le flux de gaz passe ensuite à travers une série de flacons-laveurs contenant la solution d'absorption.

Le filtre-échantillon est minéralisé dans un récipient clos en PTFE.

Points forts et sensibles ; incertitude

Voir fiche métaux en annexe.

➤ **Hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP : NF X 43 329**

Principe

L'échantillon est prélevé de manière isocinétique ; la fraction particulaire est collectée sur un filtre plan dont le matériau doit être choisi en fonction de la température et de la nature physico-chimique des gaz échantillonnés ; la fraction gazeuse est piégée par condensation et par adsorption sur résine XAD2 ou toute autre résine dont l'équivalence de l'efficacité a pu être démontrée.

Les échantillons liquides et solides prélevés sont rapportés en laboratoire et font l'objet d'une extraction/préparation permettant une analyse par chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).

Points forts et sensibles ; incertitude

Voir fiche HAP en annexe.

➤ **PCDD/PCDF et PCB de type dioxine : EN 1948-1 à 4**

Principe

Les dibenzo-p-dioxines polychlorées (PCDD) et dibenzofuranes polychlorés (PCDF) comprennent un total de 210 substances différentes (congénères) : 75 PCDD et 135 PCDF.

Les congénères chlorosubstitués en position 2, 3, 7, 8 sont importants d'un point de vue toxicologique. 17 sont pris en considération.

Un facteur d'équivalence toxique (TEF) est attribué individuellement à chaque congénère et pondère la toxicité du composé considéré par comparaison à celle de la 2,3,7,8-TCDD. Le calcul du TEQ s'effectue en multipliant la concentration de chaque congénère concerné par le TEF correspondant. Lorsque tous les congénères sont donnés en « équivalents de la 2,3,7,8-TCDD », il suffit de les ajouter et le TEQ qui en résulte représente la toxicité totale du mélange.

Le gaz est prélevé dans le conduit ou la cheminée conformément aux méthodes décrites dans la norme EN 1948-1 prenant en compte les exigences isocinétiques de la norme EN 13284-1. Les PCB dans la phase gazeuse et adsorbés sur les particules sont collectés dans la ligne de prélèvement en même temps que les PCDD/PCDF. Les exigences minimales concernant un prélèvement de PCDD/PCDF sont décrites dans la norme EN 1948-1 et doivent également être satisfaites pour un prélèvement de PCB. Il existe trois systèmes de prélèvement différents au choix :

- la méthode à filtre/condenseur,
- la méthode à dilution,
- la méthode à sonde refroidie.

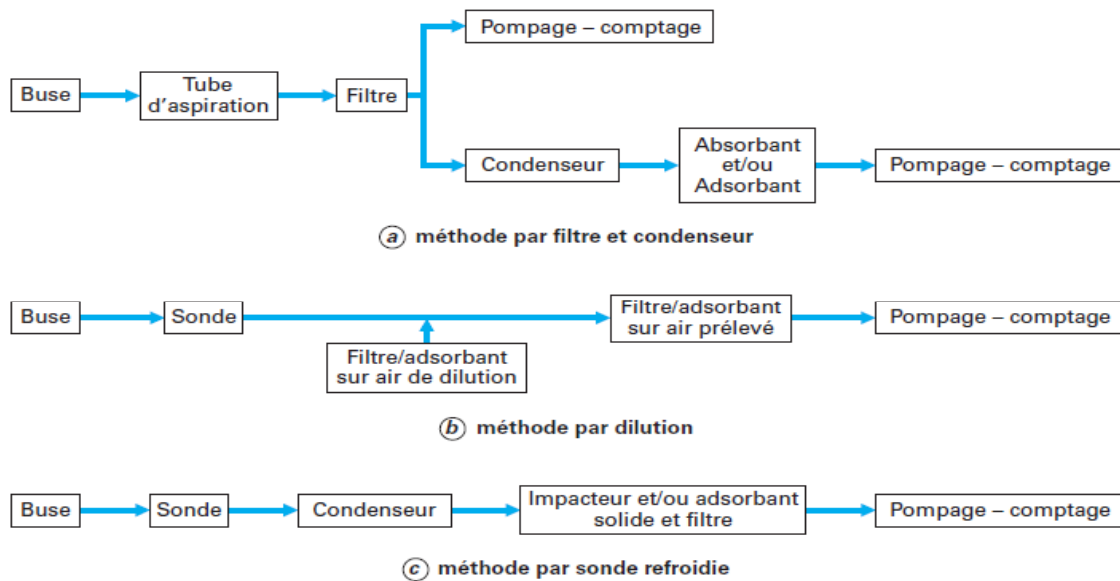


Figure 3 : Représentation schématique des méthodes de prélèvement de dioxines, furannes et PCB

La méthode d'analyse est basée sur l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse haute résolution.

Les extraits prélevés à l'émission sont préparés conformément à l'EN 1948-2 et contiennent les deux marqueurs de récupération. Les paramètres de la chromatographie en phase gazeuse donnent les informations permettant d'identifier les isomères tandis que les paramètres de spectrométrie de masse permettent de différencier les dichloro-p-dioxines, et les différents congénères en fonction de leur degré de chloration respectif.

Points forts et sensibles ; incertitude

Voir fiche PCCD en annexe.

6.2.1.7 La stratégie de prélèvement pour des prélèvements combinés

Les prélèvements des méthodes manuelles peuvent être combinés selon les instructions du GA X 43-551.

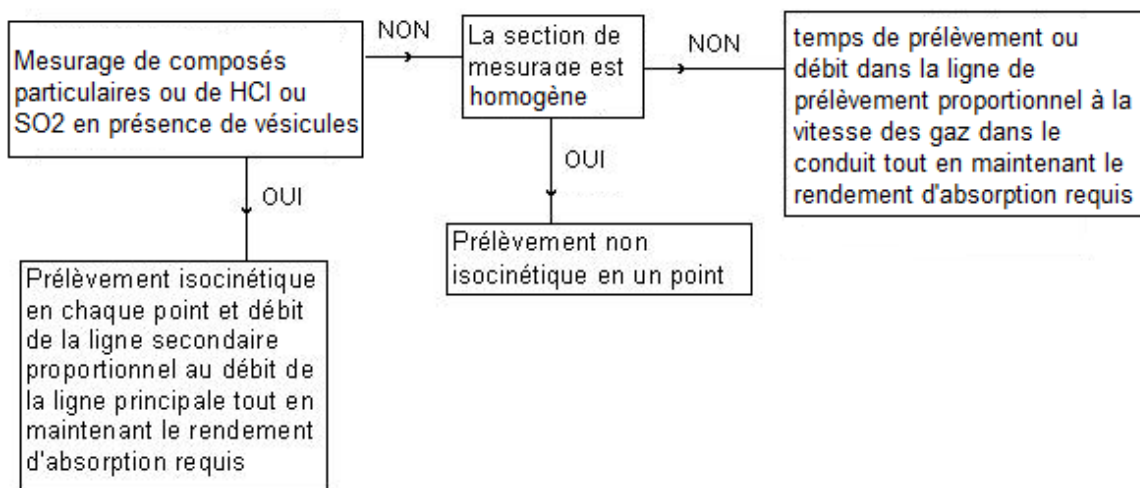


Figure 4 : Stratégie de prélèvement pour des prélèvements combinés

Un prélèvement est isocinétique lorsque la vitesse et le sens du gaz entrant dans la buse d'échantillonnage sont identiques à la vitesse et au sens du gaz dans le conduit au point de prélèvement.

La durée des prélèvements doit être conforme aux exigences des référentiels normatifs et de l'arrêté du 11 mars 2010 relatif à l'agrément des organismes. Cet arrêté exige en effet que la limite de quantification de chaque méthode soit inférieure au dixième de la Valeur limite d'émission. Par exemple pour la détermination de faibles concentrations en poussières, le préleveur peut être amené à prolonger la durée minimale de 1h exigée par la norme EN 13284-1.

### 6.2.1.8 Autres techniques de piégeage non cumulatives

Il est également possible de piéger les composés à analyser dans un contenant chimiquement inerte tel qu'un sac de prélèvement (ex : Tedlar<sup>®1</sup>), ampoule en verre) ou encore un canister (ampoule en inox poli dont la paroi interne est passivée). Ce prélèvement peut facilement être réalisé lorsque l'effluent échantillonné est en surpression.

En cas d'étude d'un conduit en dépression, il conviendra de s'assurer que le moyen de prélèvement permettant d'acheminer les gaz vers le piège ne pollue pas l'échantillon. Il est par exemple possible d'avoir recours aux systèmes d'échantillonnage suivants :

- Placer le sac dans une enceinte en dépression,
- Utiliser, en amont du piège, une pompe à tête chauffée équipée d'une membrane et d'un clapet en PTFE.

#### Point fort

Facilité et rapidité de réalisation du prélèvement.

#### Points sensibles

Tout comme le prélèvement sur support solide, cette technique est sensible aux problèmes d'humidité, de condensation et de poussières. Selon la composition et l'humidité de l'effluent à analyser, il convient de réaliser le prélèvement avec ou sans dilution préalable (voir paragraphes 7.2.1 et 7.2.2 d).

Les canisters sont des systèmes de prélèvements qui peuvent être nettoyés et réutilisés plusieurs fois. Ils peuvent être réutilisés sur plusieurs campagnes de prélèvements à condition d'analyser chaque canister rempli d'air humide (blanc) après chaque nettoyage, pour mettre en évidence les éventuelles traces de contamination liées au prélèvement précédent. Si l'analyse ne révèle la présence d'aucune substance (hormis les traces de substances classiquement rencontrées lors de l'analyse de blancs de canister), le canister peut être réutilisé.

## 6.3 Les mesurages semi-continus

Certaines méthodes manuelles normalisées de référence ont été automatisées de façon à disposer d'une méthode semi continue. C'est le cas de :

- La technique de prélèvement et de pesée des particules EN 13284-1, qui par pesée par rayonnement  $\beta$  a donné naissance aux sondes  $\beta$  ; Cf. § 6.4.3.1.
- La technique de prélèvement et d'analyse des PCDD/PCDF EN 1948 -1 à 3 qui a donné naissance aux systèmes de mesurage sur des durées de plusieurs jours EN 1948-4 (en préparation). La fiche sur le mesurage des PCDD décrit les 3 appareils présents sur le marché actuellement pour le suivi des incinérateurs.
- Les techniques chromatographiques de terrain permettent un suivi quasi continu des émissions mais le processus comporte des périodes de prélèvement avec ou non accumulation du composé sur un support puis une phase de mesurage puis de nettoyage de la ligne de mesurage.

---

<sup>1</sup>) Tedlar est un exemple de produit approprié disponible sur le marché.



## 6.4 Les mesurages automatiques en continu

### 6.4.1 Les procédures d'assurance qualité accompagnant l'autosurveillance en continu des rejets atmosphériques canalisés (norme NF EN 14181)

La norme NF EN 14181 publiée en juillet 2004 et amendée en 2012, en définissant les procédures métrologiques nécessaires pour s'assurer que les systèmes de mesurage automatiques (AMS) des émissions dans l'air, utilisés pour l'autosurveillance des installations classées. Cette norme s'assure que les AMS dont le principe de mesurage n'est pas imposé est capable de satisfaire, à tout moment de leur vie, les exigences d'incertitude sur les valeurs mesurées fixées par la réglementation. Cette norme crédibilise ainsi le dispositif d'autosurveillance et les données qu'il fournit à l'inspection.

La norme établit 3 niveaux chronologiques d'assurance qualité : QAL1, QAL2, QAL3 auxquels s'ajoute une vérification annuelle nommée AST.

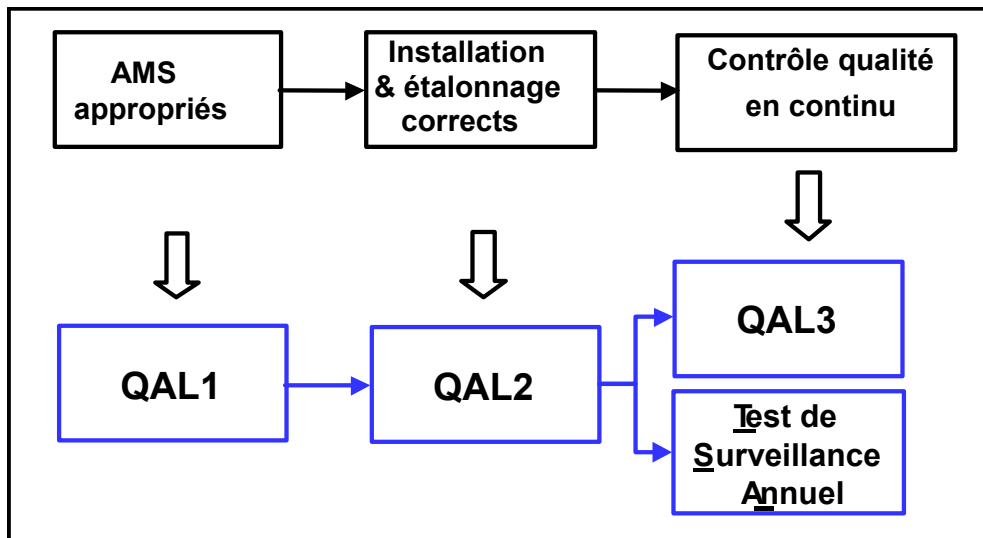


Figure 5 : Niveaux d'assurance qualité identifiés par la norme NF EN 14181

#### 6.4.1.1 Le choix d'une technique adéquate par l'exploitant (sur la base du contrôle QAL1)

Le premier niveau d'assurance qualité, QAL1, dont la mise en œuvre est de la responsabilité de l'exploitant de l'installation classée, vise à démontrer qu'un AMS est susceptible de respecter le niveau d'incertitude requis par les directives, avant même qu'il soit installé sur site.

Cette incertitude totale est calculée en additionnant de manière appropriée toutes les composantes pertinentes de l'incertitude découlant des caractéristiques de performance individuelle. La norme EN 15267-3, élaborée dans le cadre de la mise en place d'une certification européenne spécifie les caractéristiques de performance à considérer avec les critères de performance et les méthodes d'essai associées. Ainsi, un appareil qui a montré qu'il satisfaisait aux exigences de cette norme est réputé conforme aux exigences de QAL1. Cf. § 8.2.

Afin de limiter les risques d'échecs lors du test de variabilité du QAL2, La norme EN 14181 recommande de calculer l'incertitude de mesure au niveau de la valeur limite journalière, à l'aide de la procédure EN ISO 14956 ou du fascicule de documentation FD X 43-130, pour les conditions de variation des facteurs d'influence du site ou à défaut en utilisant les domaines de variation par défaut de l'EN ISO 14956. Le résultat ne doit pas dépasser 75 % de l'incertitude spécifiée dans la DEI, les 25% restant étant destinés à dégager une marge d'incertitude pour la contribution des mesurages périphériques (Vapeur d'eau, O<sub>2</sub>, température et pression) et de l'hétérogénéité de gaz dans la section de mesurage.

### 6.4.1.2 La vérification de la bonne installation du dispositif de mesurage et étalonnage par un organisme accrédité (contrôle QAL2)

Cette procédure mise en œuvre par un laboratoire agréé comporte trois phases :

- une série de tests opérationnels et de contrôles pour s'assurer que l'AMS est installé correctement et qu'il fonctionne suffisamment bien au regard des niveaux de performance requis ;
- un exercice d'étalonnage qui consiste en une série d'au moins quinze mesurages parallèles au moyen des méthodes de référence normalisées (SRM), mené sur une durée d'au moins 3 jours et qui permet de déterminer une droite d'étalonnage ;
- une validation de l'AMS à travers le test statistique de variabilité.

La procédure QAL2 est à réaliser :

- lors de l'installation de l'AMS,
- puis tous les 3 ans selon la DIE pour l'incinération des déchets, ou 5 ans selon pour les grandes installations de combustion,
- à chaque changement important dans le fonctionnement de l'installation, après une panne ou un changement de l'AMS, affectant l'étalonnage.

### 6.4.1.3 Le suivi du bon fonctionnement et la maîtrise de la dérive du dispositif de mesurage (contrôle QAL3)

Il décrit la démarche à suivre pour que l'exploitant puisse s'assurer du maintien de la qualité des mesurages au cours du fonctionnement normal du système ;

Il garantit que l'AMS respecte les spécifications requises en termes de justesse et de répétabilité lors de son utilisation en continu.

Cette procédure est mise en œuvre par l'exploitant à partir de matériaux de référence et permet la mise en évidence de dérives éventuelles de l'AMS.

A une fréquence définie, l'exploitant injecte des matériaux de référence ou met en œuvre la procédure de calibrage validée lors de la certification. Les résultats fournis par l'AMS sont enregistrés au moyen de cartes de contrôle.

Les matériaux de référence utilisés, permettent de vérifier la réponse de l'AMS au niveau du zéro et à un point de concentration de sa gamme de mesure.

### 6.4.1.4 Test annuel de surveillance (AST)

En complément des trois niveaux précédents, il décrit la procédure mise en œuvre pour évaluer si le système de mesurage fonctionne correctement, si ses performances restent valides et si l'étalonnage et sa variabilité restent inchangés par rapport au précédent QAL 2.

Ce test est réalisé à partir de mesurages effectués en parallèle sur site avec les méthodes de référence.

Cette procédure mise en œuvre par un organisme de contrôle agréé équivaut à un essai de QAL2 réduit : l'AST comprend les mêmes tests opérationnels que ceux du QAL2 et la fonction d'étalonnage est vérifiée en procédant à au moins 5 mesurages en parallèle SRM/AMS.

Si le test de conformité est positif, aucune action n'est nécessaire et la fonction d'étalonnage déterminée lors du QAL2 est conservée. Dans le cas contraire, il convient d'identifier et de rectifier les causes de cet échec et de vérifier la fonction d'étalonnage par de nouveaux mesurages en parallèle, dans un délai de 6 mois. Si aucune amélioration n'est constatée, il est alors nécessaire de réitérer l'ensemble de la procédure QAL2.

Pour palier aux difficultés de mise en œuvre de la norme NF EN 14181 (version 2004), la commission X43B (Emission des sources fixes) de l'AFNOR a sorti en 2007 un guide d'application GA X 43-132, révisé en 2012.

## 6.4.2 Les différentes méthodes de prélèvement des méthodes automatiques

Il nous faut distinguer les systèmes de mesurage automatiques sur site selon leur mode de prélèvement in-situ ou extractif.

### 6.4.2.1 Les techniques de prélèvement in-situ

**Les Analyseurs de gaz ou de poussières in situ** sont installés directement sur le conduit de rejet des gaz de process. Le mesurage physique se déroule donc directement dans le flux de gaz sur une partie du conduit. L'émetteur et le récepteur du système de mesurage étant situés de part et d'autre sur un diamètre du conduit. D'autres capteurs peuvent être directement positionnés dans le conduit (cas des sondes zircone).

La plupart des techniques de mesurage des poussières utilisent la technique de prélèvement in-situ qu'il s'agisse des mesurages optiques par transmission ou par diffusion ou des mesurages par sondes tribo-électriques. On se référera au § 6.4.3.1 pour la description détaillée de ces dispositifs.

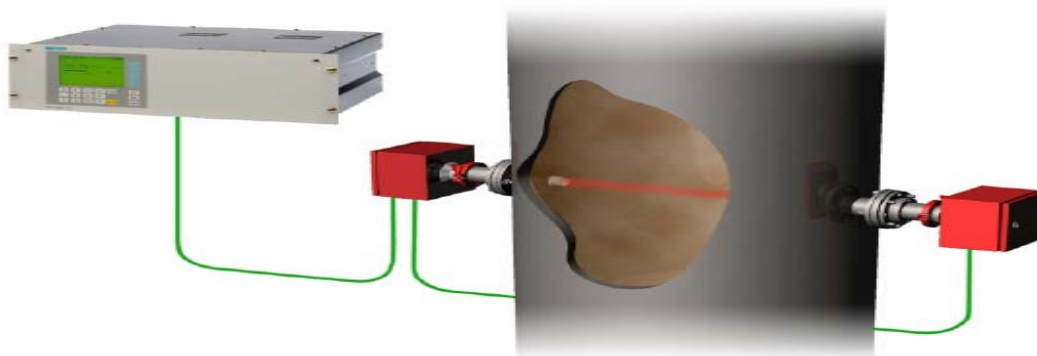


Figure 6 : Photo Diode laser in-situ gas analyser BA 8000 (BUHLER TECHNOLOGIES)

#### Points forts :

Le mesurage n'est pas réalisé en un seul point mais sur une zone, intégrant ainsi une éventuelle hétérogénéité de la répartition en concentrations dans le conduit. C'est un avantage très important pour le mesurage des particules.

Contrairement à l'analyse de gaz par extraction, il n'y a ici pas de prélèvement d'échantillons ni de transmission à l'analyseur via une conduite d'échantillonnage et de préparation/conditionnement des échantillons, ce qui est un avantage en termes de coût d'investissement. L'effluent caractérisé garde son intégrité.

#### Points sensibles:

L'ajustage de l'AMS peut être problématique, puisqu'il ne dispose pas de cellule de mesurage fermée. Les constructeurs d'AMS ont développé ces dernières années différents systèmes tels que les cales étalons pour les analyseurs de poussières ou des cellules fermées de gaz pour les analyseurs de gaz pouvant s'interposer dans le faisceau lumineux pour l'ajustage ou le contrôle de dérive.

Les optiques, bien que protégées par des systèmes de ventilation d'air propre au niveau des optiques peuvent conduire à une dérive par encrassement.

L'analyseur ne travaille pas dans des conditions de température optimales et stabilisées, ce qui peut conduire à des dérives du signal.

Les particules ou la vapeur d'eau interfèrent tout particulièrement dans le domaine de l'absorption Infra-Rouge. Pour réduire le domaine spectral de travail et améliorer la spécificité, les fabricants d'AMS utilisent des techniques comme la corrélation par filtre gazeux, ou des techniques d'analyse fine des spectres d'absorption. Une autre voie prometteuse est l'utilisation de lasers qui travaillent sur une longueur d'onde très spécifique. Quelques variantes de ces techniques lasers sont décrites au § 6.4.3.3.

### 6.4.2.2 Les techniques de prélèvement extractives

**Les systèmes de mesurage extractifs pour lesquels il s'agit de prélever un échantillon gazeux du conduit pour le transférer à l'analyseur via une ligne chauffée ou refroidie. Le gaz prélevé subit souvent un prétraitement (filtration en tête) et un conditionnement (élimination de la vapeur d'eau) avant d'être analysé.**

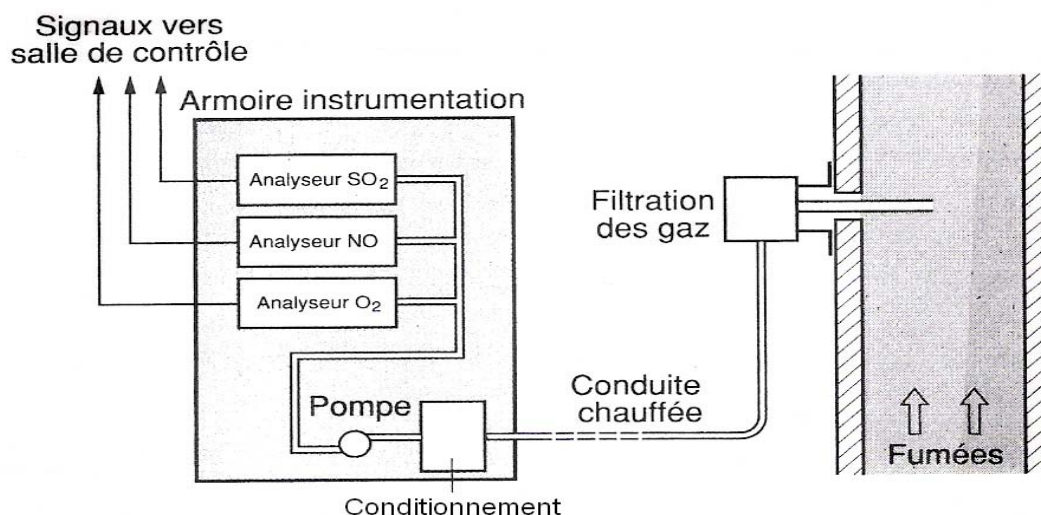


Figure 7 : Exemple de chaîne d'analyse extractive

#### Points forts :

Le prétraitement et conditionnement des gaz présente l'avantage d'éliminer certains composés qui pourraient perturber la qualité des mesurages tels que les particules ou la vapeur d'eau qui interfèrent dans le domaine de l'absorption Infra-Rouge. L'élimination de tout risque de condensation évite la détérioration précoce des cellules de mesurage.

Les analyseurs sont installés dans des conditions idéales du point de vue du niveau et de la stabilité de température ambiante et pour les ajustages et contrôles de dérive. Les chaînes extractives sont souvent préférées aux appareils in-situ dès lors que l'espace autour de la cheminée ou les conditions de température (niveau et variation) ou d'empoussièrement sont de nature à impacter la qualité du mesurage.

Une seule ligne de prélèvement peut convenir pour alimenter divers analyseurs.

#### Points sensibles:

- L'analyse extractive nécessite impérativement un prétraitement soigné des gaz à analyser, opération qui n'est pas toujours simple à réaliser,
- Les systèmes extractifs nécessitent divers d'équipements (système de filtration, pompe, condensateur, armoire climatisée....) et peut poser des problèmes en termes de qualité de prélèvement et de maintenance. Ainsi, ce système est soumis aux risques :
  - d'encastrement de la ligne de prélèvement ;
  - de bouchage des filtres par les poussières ;
  - de modification des espèces chimiques présentes dans le flux initial ;
  - Présence de « zones mortes ».

### 6.4.2.3 Le prétraitement des échantillons pour l'analyse des gaz

#### ➤ **Le dépolluage des gaz**

Cette opération s'effectue par filtration à l'aide de frittés inox ou céramique placés en tête de sonde située soit à l'intérieur du conduit soit à l'extérieur pour faciliter les opérations de maintenance. Dans ce dernier cas la filtration est réalisée à une température supérieure au point de rosée acide des gaz.

Les filtres peuvent être dé-colmatés périodiquement par rétro-soufflage. En pratique, on ne peut empêcher un colmatage progressif des cartouches et un reconditionnement ou un remplacement périodique de celles-ci.

La plupart du temps des filtres fins positionnés en entrée des analyseurs permettent la protection de l'appareil et évitent le bouchage des capillaires. Ils ne sont en aucun cas dimensionnés pour assurer la totalité de la filtration des particules.

#### ➤ **Comment s'affranchir de la présence de la vapeur d'eau ?**

Il convient d'éliminer la formation et l'accumulation des condensats dans la ligne de prélèvement pour :

- limiter les risques de corrosion, bouchages et détérioration du matériel,
- éviter les interférences dans les analyses notamment dans le domaine de l'absorption Infrarouge.
- éviter les pertes de polluants à doser (solubilité de HCl et SO<sub>2</sub> dans l'eau)

*Tableau 14 : solubilité des gaz dans l'eau*

SO <sub>2</sub>	soluble dans l'eau - donne de l'acide sulfureux, acide faible - la solubilité s'atténue quand le pH diminue L'acide sulfureux tend à s'oxyder lentement en acide sulfurique – les condensats corrosifs attaquent les métaux
NO NO <sub>2</sub>	très peu soluble, non corrosif - tend à s'oxyder lentement en NO <sub>2</sub> en présence d'O <sub>2</sub> Soluble dans l'eau pure - risques de corrosion
HCl	extrêmement soluble dans l'eau, même en milieu acide - très corrosif en présence d'humidité
COV	certaines composés légers (alcools, cétones, esters) ont une solubilité importante dans l'eau Risque de condensation des composés à faible tension de vapeur à température ambiante
CO, CO <sub>2</sub>	très peu solubles, non corrosifs, stables à température inférieure à 300/400°C
HF	Soluble dans l'eau en toute proportion. Au contact de l'humidité, ses solutions aqueuses attaquent la plupart de métaux avec dégagement d'hydrogène.
NH <sub>3</sub>	Très soluble dans l'eau (33,1% en poids à 20°C) ; donne de l'ammoniaque avec un dégagement de chaleur.

Pour traiter du problème de la vapeur d'eau, diverses solutions sont possibles :

1. *Maintien des gaz à une température supérieure au point de rosée*

Elle est couramment utilisée pour le mesurage d'HCl et des COVT, même si cette solution est relativement onéreuse car elle suppose une ligne, une pompe et un analyseur chauffés.

2. *Condensation volontaire en un point*

Les modules de condensation pour les appareils installés à poste fixe sont généralement des condenseurs à effet Peltier. L'effet Peltier se produit dans des matériaux conducteurs de natures différentes liés par des jonctions (contacts). Lorsque l'on fait circuler un courant entre les deux matériaux, l'une des jonctions se refroidit alors légèrement, pendant que l'autre se réchauffe. Cet effet, découvert en 1834 par le physicien Jean-Charles Peltier, permet le refroidissement des gaz et la condensation de la vapeur d'eau sur les parois froides du condenseur, amenant les gaz à une température inférieure à 4°C.

**Points sensibles**

- Le procédé est proscrit pour les gaz les plus solubles dans l'eau (HCl, HF, etc. ; cf. tableau 14 de solubilité des gaz).
- Le condenseur doit être en matériau inerte pour éviter les attaques chimiques.

3. *Séchage par perméation*

L'échantillon de gaz aspiré du conduit passe dans un échangeur dans lequel le tube central a des parois perméables à la vapeur d'eau. Les molécules de vapeur d'eau traversent la paroi pour être éliminées par un courant d'air sec circulant en périphérie.

Le point de rosée sous pression obtenu peut varier entre +3 C et -70°C environ.

Cette solution est attrayante lorsque des gaz comme HCl doivent être mesurés mais ne peut être utilisée lorsqu'il y a présence de NH<sub>3</sub>, ce dernier conduisant à des dépôts bouchant les pores de la membrane poreuse. En cas de présence de NH<sub>3</sub>, il convient d'utiliser un catalyseur d'oxydation du NH<sub>3</sub> afin de protéger le sécheur.

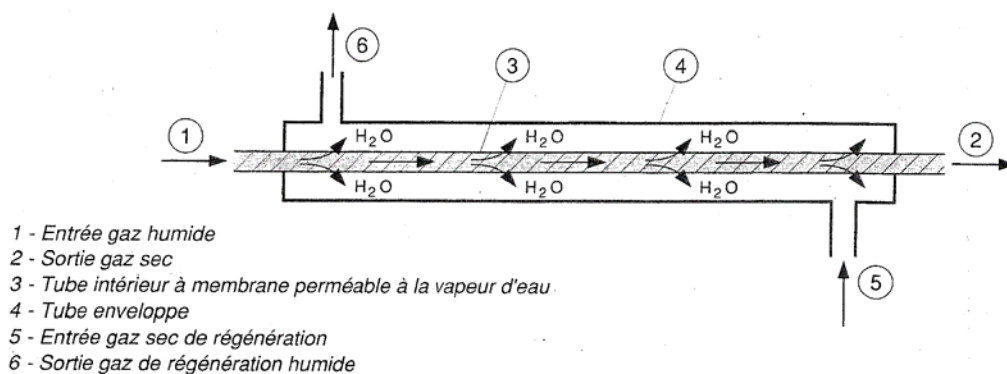


Figure 8 : schéma de principe d'une sonde à perméation



Figure 9 : Sonde de prélèvement et système de traitement des gaz par perméation d'Environnement SA

#### 4. Dilution des gaz à doser

Pour éviter la condensation dans la ligne de prélèvement, une technique consiste à diluer l'échantillon d'un facteur 10 à 1000 afin d'atteindre un point de rosée nettement inférieur à la température ambiante.

##### Points sensibles

En raison de l'encrassement progressif des filtres présents au niveau de la sonde de prélèvement, la stabilité du taux de dilution peut être difficile à maintenir, sauf à utiliser des régulateurs de débit qui complexifient le dispositif.

L'étage de dilution rajoute une incertitude sur le résultat de mesurage.

La technique ne peut être utilisée que pour les composés pour lesquels on dispose de techniques d'analyse très sensibles telles que la chimiluminescence ( $\text{NO}_x$ ) ou la fluorescence UV ( $\text{SO}_2$ ).

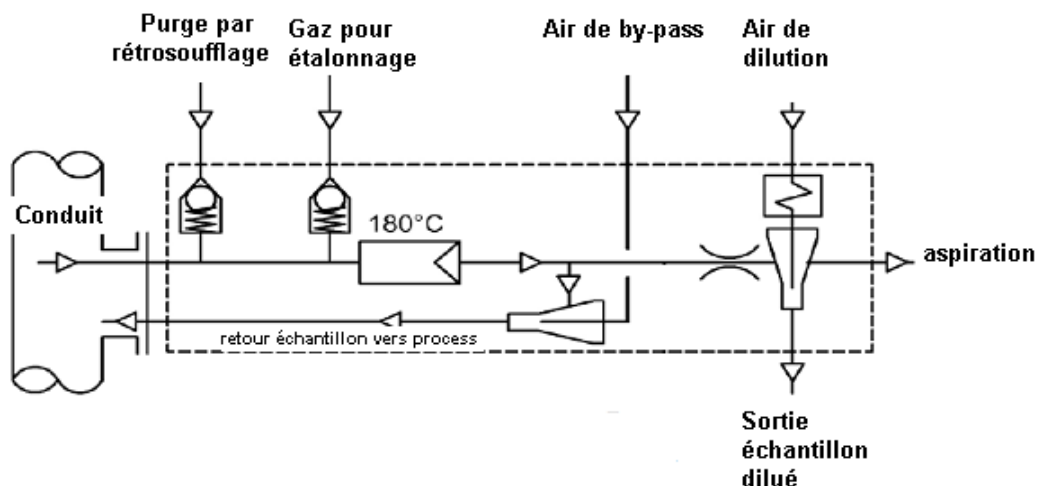


Figure 10 : Schéma de principe d'un système à dilution externe au conduit

## 5. Mesurage des concentrations sous pression réduite

Le procédé consiste à mettre en tête du système de prélèvement un dispositif de filtration et de mise sous vide partiel en utilisant une simple buse sonique et en plaçant la pompe de prélèvement en aval de l'analyseur.

### Point fort

Du fait de l'échantillonnage sous vide (entre 50 et 100 mbar absolu) la tête de prélèvement n'est pas chauffée et la ligne d'échantillonnage peut également ne pas être chauffée. Cette faible pression évite tout risque de condensation dans la ligne.

### Point sensible

Ce procédé est séduisant mais nous manquons de recul pour apprécier sa pertinence et robustesse.

## 6.4.3 Les principes d'analyse des gaz et particules

### 6.4.3.1 L'analyse des particules totales

Plusieurs principes sont en usage pour le suivi en continu des concentrations en particules totales (Total Suspended Particles ou TSP) :

- les mesurages optiques
- les mesurages par sondes tribo-électriques
- les mesurages par sonde Beta

Toutes ces techniques ne sont pas absolues et demandent un étalonnage par comparaison avec la méthode manuelle de référence (NF EN 13284-1) et selon le protocole QAL2 décrit dans la NF EN 14181. Cet étalonnage permet de rectifier, si nécessaire les niveaux de concentrations si le point ou la section de mesurage couverte par l'instrument n'est pas totalement représentative de l'ensemble de la section de mesurage.

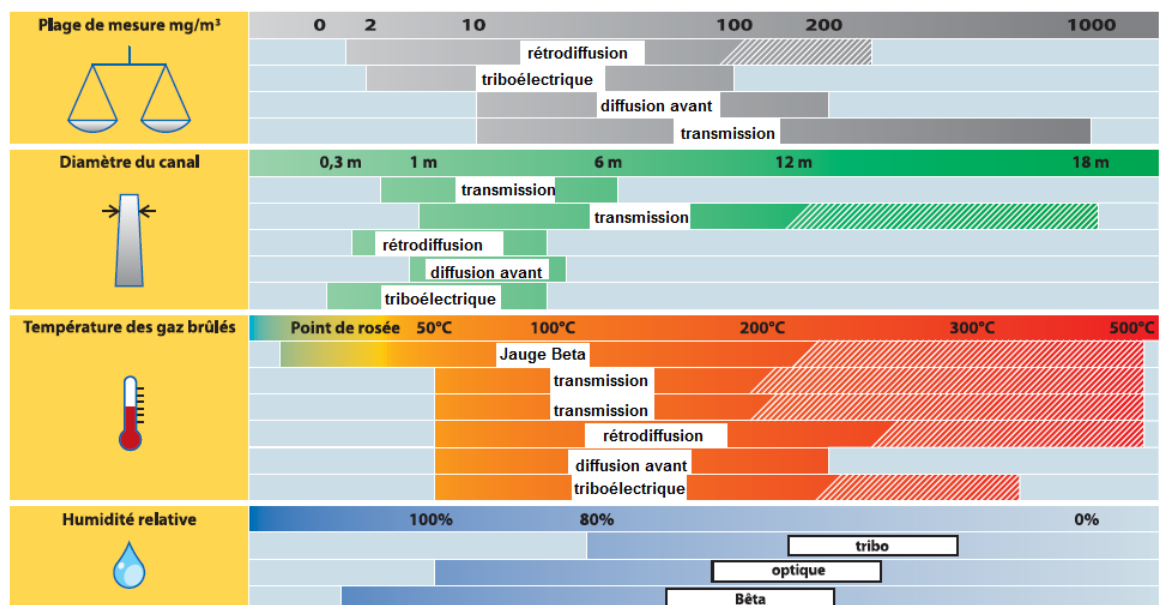
Tableau 15 : Techniques de suivi en continu et manuelles des concentrations en particules totales

Principes de mesurage	Plages de mesure	Points forts	Points sensibles	Extractifs ou in situ
<b>Mesurages gravimétriques</b>	Faibles et fortes concentrations	Mesurage de référence, normalisé NF EN 13284-1 et NF X44-052  Couvre des faibles aux fortes concentrations, en adaptant le temps et débit de prélèvement.	Méthode manuelle => suivi de process impossible et représentativité temporelle faible  Mise en œuvre plus ou moins facile	extractif
<b>Jauges <math>\beta</math></b>	LD 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Gamme 0-1 $\text{mg}/\text{m}^3$ à 0-100 $\text{mg}/\text{m}^3$	Mesurage normalisé NF X43-017  ISO 10473 : 2 000 non influencée par la nature la couleur ou la forme des particules	Utilisation d'une source Radioactive  Mesurage semi-continu (5 min à 1/4 h)	extractif
<b>Mesurages optiques par transmission</b>	LD 10 $\text{mg}/\text{m}^3$ pour 1 m  10-1000 $\text{mg}/\text{m}^3$	Pour les fortes concentrations,  Facilité de maintenance	Nécessite deux orifices de mesurage dans le conduit - Précaution à prendre pour l'alignement du trajet  Ne convient pas pour gaz avec vésicules	In situ



Principes de mesurage	Plages de mesure	Points forts	Points sensibles	Extractifs ou in situ
<b>Mesurages optiques par diffusion</b>	Diffusion avant Gamme 0,1-300 mg/m <sup>3</sup> Retro Diffusion Gamme 0,01-500 mg/m <sup>3</sup>	Pour faibles concentrations 1 seul orifice dans le conduit, facilité d'installation et de maintenance	Ne convient pas aux fortes concentrations Ne convient pas pour gaz avec vésicules	In situ
<b>Mesurages par triboélectricité</b>	0-0,1 mg/m <sup>3</sup> à 0-100 mg/m <sup>3</sup>	1 seul orifice nécessaire dans le conduit, grande facilité d'installation Faible coût achat et maintenance	Risque de colmatage de la sonde Manque de précision pour les faibles concentrations Ne convient pas pour gaz avec vésicules et particules < 0,3 µm Ne peut être utilisé derrière un électrofiltre	In situ

### Comparaison des appareils de mesure d'émissions de poussière selon les critères d'utilisation



#### ➤ Mesurage optique par transmission ou opacimétrie

Le plus traditionnel des mesurages optiques est le mesurage optique par transmission. Plus il y a de particules dans un conduit, plus l'atténuation d'un faisceau de lumière qui le traverse est élevée. C'est pourquoi on parle aussi d'opacimétrie. La nuance entre un analyseur de poussière par transmission optique et un opacimètre est plutôt commerciale. Elle vient surtout de la manière dont le résultat de mesurage est exprimé : en pourcentage de lumière transmise pour un opacimètre, ou en concentration de poussières (mg/m<sup>3</sup>) pour un analyseur.

Si un faisceau lumineux traverse un milieu gazeux avec des particules en suspension, ces dernières l'atténuent par absorption et diffusion. Plus il y a de particules en suspension, plus l'atténuation est élevée. La comparaison de l'intensité lumineuse transmise avec celle émise permet de déterminer la transmission avec précision. En transformant la transmission en extinction (la grandeur inverse) et au moyen d'un étalonnage gravimétrique on obtient un résultat en  $\text{mg}/\text{m}^3$ .



Figure 11 : Mesure optique par transmission  
(Schéma PCME et photo Durag)

Les opacimètres sont des systèmes de mesure non extractifs disposant d'un émetteur et récepteur placés du même côté du conduit (2 passages) ou sur les côtés opposés (1 passage). Le résultat de mesure résulte du mesurage d'une transmission optique :  $T = 100 \times I/I_0$  ou d'une opacité :  $\text{Opacité} = 100 - T$ .

Le résultat est fourni en concentration, en  $\text{mg}/\text{m}^3$  si l'appareil a été préalablement étalonné sur site par comparaison avec la méthode de référence ou ajusté par des cales étalons.

#### Points forts

- Coûts d'achat et de maintenance raisonnables.

#### Points sensibles

- Sensible aux caractéristiques physiques des particules (diamètre, forme et couleur ; difficultés en présence de vésicules)
  - ➔ toute modification des particules peut conduire à invalider la courbe d'étalonnage établie lors du QAL2.
- Entretien : optiques, alignement
- La limite de détection est supérieure à  $1 \text{ mg}/\text{m}^3$  et est fonction du diamètre du conduit et des particules.
- Technique non absolue

#### ➤ Mesurage optique par diffusion

Un émetteur optique génère un faisceau que les particules en suspension dispersent par réflexion et un détecteur sensible mesure la lumière ainsi diffusée. Le principe de diffusion permet le mesurage sur des gaz faiblement chargés – même à moins de  $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ . La comparaison avec la méthode de référence (EN 13284-1) permet son étalonnage (cf. NF EN 14181 et NF GA X 43-132). Il y a deux méthodes de mesurage de la lumière diffusée : par rétro diffusion et par diffusion directe.

La technique par rétro-diffusion est adaptée aux incinérateurs où les concentrations en poussière sont très faibles :

Les appareils sont des systèmes de mesure in-situ ou l'ensemble de l'instrument est placé du même côté du conduit

Le résultat est fourni en concentration, en  $\text{mg}/\text{m}^3$  si l'appareil a été préalablement étalonné sur site par comparaison avec la méthode de référence ou ajusté par des cales étalons.

#### Points forts

- Coûts d'achat et de maintenance raisonnables,

- Limite de détection 0,01 mg/m<sup>3</sup> pour la rétrodiffusion et 0,2 mg/m<sup>3</sup> pour la diffusion avant.

#### Points sensibles

- Sensible aux caractéristiques physiques des particules
- Nécessité d'entretenir les optiques
- Ne convient pas aux fortes concentrations et vésicules
- Technique non absolue

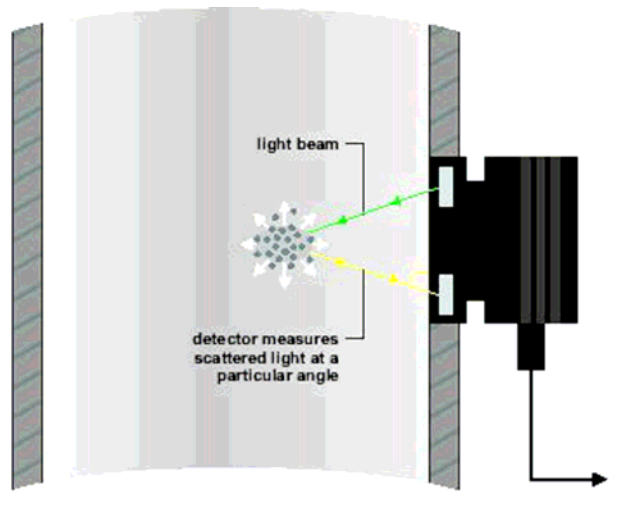


Figure 12 : Mesurage optique par transmission rétrodiffusion (Schéma PCME)

#### ➤ Tribo-électricité

Dès que les particules de poussières qui sont chargées par frottement frappent ou passent à portée de la sonde du capteur, un transfert de charge électrique se produit. Le signal est directement proportionnel à la concentration en particules. Pour être mesurables, ces faibles signaux sont ensuite amplifiés au niveau de l'électronique.

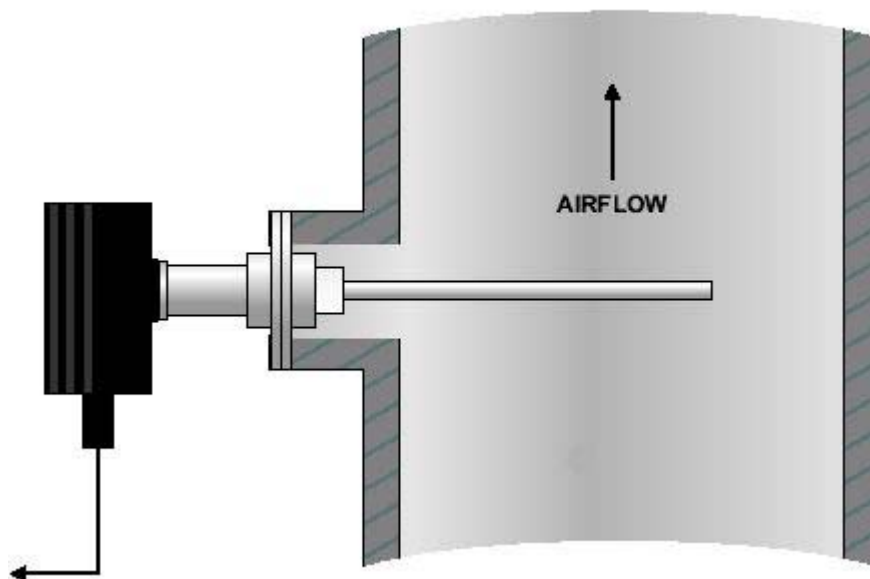


Figure 13 : Mesurage optique par sonde tribo-électrique (Schéma PCME)

Les sondes triboélectriques sont des systèmes de mesure non extractif et intrusif.

Il s'agit du mesurage de la charge triboélectrique liée à la collision des particules ou à l'induction par passage à proximité de la sonde.

#### Points forts

- Coûts d'achat et de maintenance réduits

#### Points sensibles

- Vitesse des gaz minimale requise
- Sensible aux caractéristiques physiques des particules et aux turbulences dans le conduit
- Doit être positionné en un point représentatif de la section de mesure
- Manque de précision pour les faibles concentrations
- Ne convient pas pour gaz avec vésicules et particules  $< 0,3 \mu\text{m}$
- Ne peut être utilisé derrière un électrofiltre
- Technique non absolue

#### ➤ Jauge bêta

La jauge bêta détermine la concentration en particules par le mesurage de la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon exposé à une source radioactive. Les rayons bêta de faible énergie sont absorbés par collision avec les électrons, dont le nombre est proportionnel à la densité. L'absorption est ainsi fonction de la masse de matière traversée par le rayonnement, indépendamment de la nature physico-chimique de celle-ci. Au terme du prélèvement, le filtre empoussiéré est exposé au rayonnement bêta pour une durée prédéfinie. La quantité de particules  $\beta$  transmise au travers d'un échantillon décroît lorsque la densité surfacique de l'échantillon augmente (cf. figure 14).

L'atténuation de l'intensité transmise s'écrit :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x}$$

Avec :  $I_0$  : intensité incidente,

$I$  : intensité transmise,

$M$  : coefficient d'absorption massique ( $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ),

$X$  : densité surfacique de l'échantillon ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$ ).

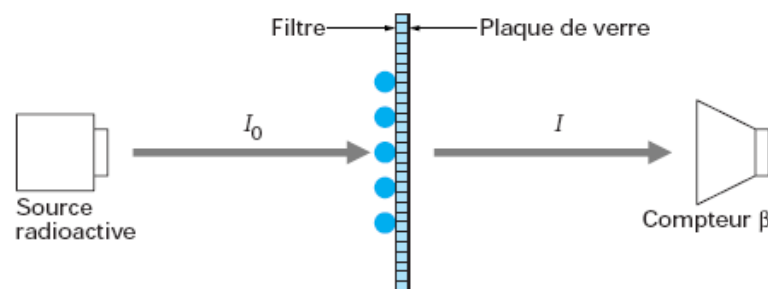


Figure 14 : Mesurage optique par jauge à rayonnement  $\beta$   
(Schéma technique de l'ingénieur)

Le système de mesure séquentiel est extractif. Le prélèvement des poussières est réalisé isocinétiquement. La masse de poussière déposée sur une bande filtrante est déterminée par absorption de rayons  $\beta$ .

### Points forts

Il s'agit d'un mesurage massique indépendant des caractéristiques des poussières (couleur, forme et granulométrie des particules). La concentration est exprimée en  $\text{mg}/\text{m}^3$ .

Cette méthode de mesurage massique est normalisée (NF X43-017).

### Points sensibles

Mesurage en 1 point du conduit (doit être représentatif)

Précautions :

- dépôt dans la canne
- chauffage

La limite de détection est fonction de la surface du filtre, du temps de comptage, du volume prélevé ; elle peut descendre jusqu'à  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

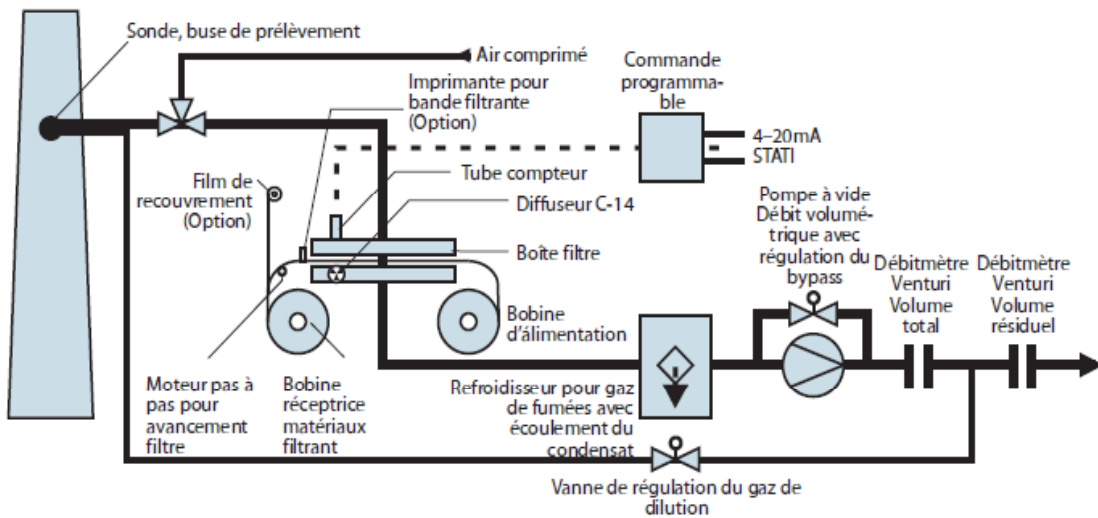


Figure 15 : Exemple de jauge à rayonnement  $\beta$  (F-904-20)  
(Schéma Durag)

### ➤ **Méthode manuelle gravimétrique de référence**

La méthode de référence pour la détermination de l'empoussièrement des gaz est décrite dans la norme NF EN 13284-1.

Un échantillon gazeux de volume mesuré est prélevé dans le flux gazeux principal en différents points représentatifs pendant une durée déterminée et avec un débit contrôlé et isocinétique. La poussière entraînée dans l'échantillon de gaz est collectée par un filtre plan pré-pesé, qui est ensuite séché et soumis à une nouvelle pesée. Les dépôts sur l'équipement de prélèvement en amont du filtre sont également récupérés par rinçage et pesés.

L'augmentation de la masse du filtre et de la masse des dépôts en amont du filtre est attribuée à la poussière du gaz échantillonné, ce qui permet de calculer la concentration en poussières.

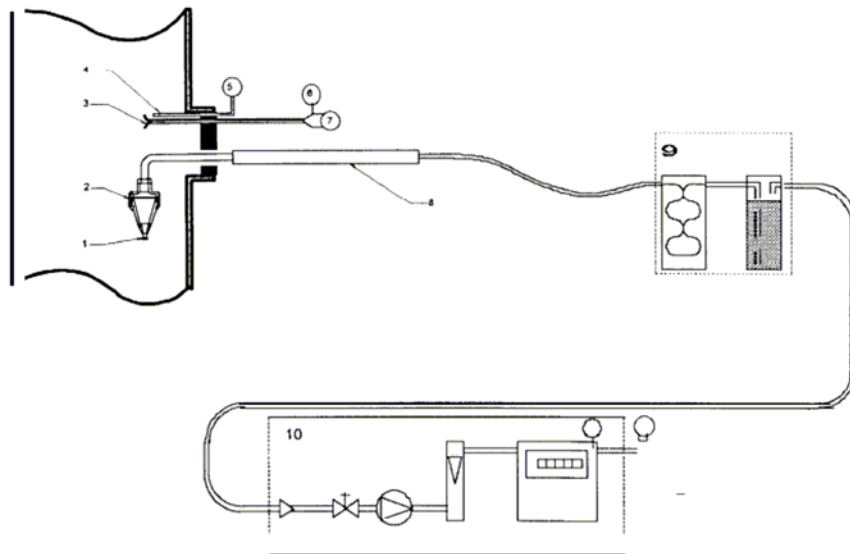
La norme définit les conditions nécessaires pour le choix de la section de mesurage. L'échantillonnage doit s'effectuer en un nombre suffisant de points de prélèvement situés sur le plan d'échantillonnage.

#### **Point forts**

- Il s'agit de la méthode de référence.
- Possibilité de collecter une quantité suffisante en augmentant la durée de prélèvement.
- Elle est peu coûteuse.
- Incertitude connue

#### **Points sensibles**

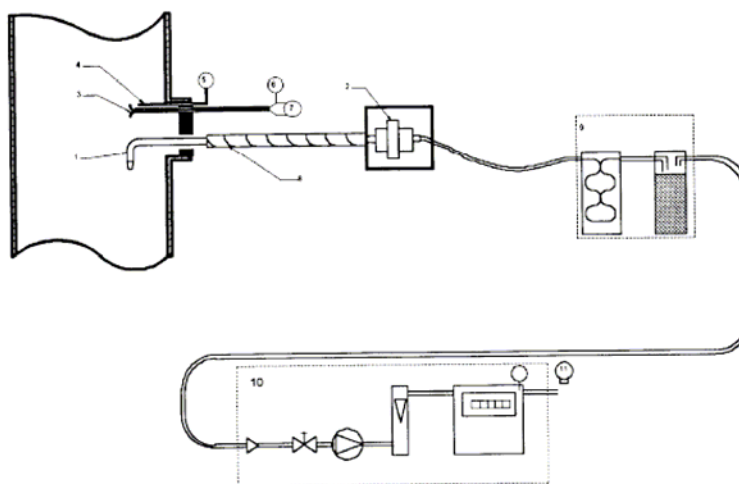
- Sa mise en œuvre nécessite une connaissance théorique du référentiel et une pratique solide respectant scrupuleusement les procédures d'Assurance Qualité, afin de pouvoir valider l'essai (test d'étanchéité, test sur ratio mesure/bruit de fond, traitement des filtres avant pesée, correction des pesées de filtres témoins, etc.).
- Prélèvement isocinétique en chaque point exigé requérant le mesurage simultané de la vitesse en chaque point de prélèvement.
- La limite de détection est de l'ordre de  $1 \text{ mg/m}^3$ .
- L'incertitude de mesurage est conséquente (cf. 8.1).



**Légende**

- |   |                             |    |  |
|---|-----------------------------|----|--|
| 1 | Buse d'entrée               | 7  | Mesure de pression dynamique                 |
| 2 | Logement de filtre          | 8  | Tube de support (dans le conduit)            |
| 3 | Tube de <b>Pilot</b>        | 9  | Système de refroidissement et <b>séchage</b> |
| 4 | Capteur de température      | 10 | Unité d'aspiration et système de comptage    |
| 5 | Indicateur de température   | 11 | Baromètre                                    |
| 6 | Mesure de pression statique |    |  |

*Figure 16 : Ligne d'échantillonnage avec filtre dans le conduit*



*Figure 17 : Ligne d'échantillonnage avec filtre hors du conduit*

La ligne d'échantillonnage avec filtre dans le conduit évite d'avoir des dépôts dans la sonde comme cela peut être le cas avec la configuration du filtre hors conduit. Cependant la configuration ne peut être utilisée qu'en l'absence de vésicules dans le conduit.

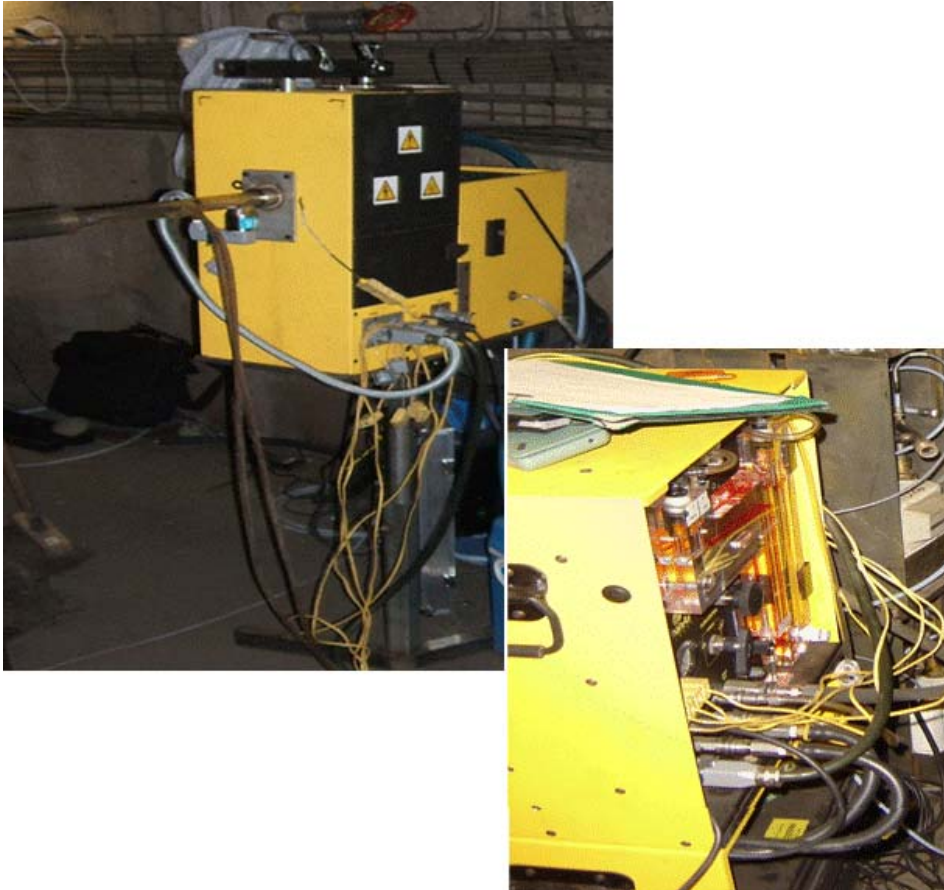


Figure 18 : Exemple de dispositif de prélèvement avec module de pilotage de l'isocinétisme (Appareil CAE)

### 6.4.3.2 Analyse des particules fines (PM)

#### 6.4.3.2.1 Contexte réglementaire

L'évolution de la réglementation air ambiant laisse penser que la réglementation à l'émission pour les particules va évoluer.

Le Plan National Santé Environnement 2 propose une série de mesurages dans différents secteurs (domestique, industriel et résidentiel tertiaire, transports) qui visent à réduire les émissions :

- de particules primaires, issues de la combustion ou de l'érosion,
- d'oxyde d'azote et d'ammoniac qui réagissent entre eux pour former dans l'atmosphère des particules secondaires (nitrate d'ammonium).

Par ailleurs, le groupe Alliance G3 - Santé Environnement propose dans le « Grenelle de l'environnement » dans la 3<sup>ème</sup> partie du chapitre « Instaurer un environnement respectueux de la santé » [2] de mieux contrôler les impacts des parcs d'incinération existants et ceci par une amélioration des contrôles sur les rejets gazeux en sortie cheminée. Plusieurs recommandations y sont émises :

- appliquer le principe de précaution à des composés non ou insuffisamment pris en compte dans les rejets gazeux des incinérateurs (dioxines bromées, particules fines et ultrafines, HAP),
- imposer réglementairement des systèmes de prélèvement continu ou semi-continu en sortie de cheminée pour les dioxines/furanes et les métaux lourds,

<sup>2</sup> « Grenelle de l'Environnement » - G3 –« Instaurer un environnement respectueux de la santé », sept. 2007, <http://www.grenellorama.fr/wp-content/pdf/Propositions-Alliance-G3-Sante-env.pdf>



- dans l'analyse des poussières, séparer la caractérisation des particules fines (PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub>),
- fixer des valeurs limites d'émission pour des polluants non pris en compte dans la réglementation actuelle (HAP)

Ces recommandations sont justifiées par les arguments suivants :

- les particules fines (PF) sont des polluants majeurs de l'atmosphère, pour lesquels contrairement aux particules totales, il n'existe pas d'exigences réglementaires en termes d'émissions
- les PF ont des effets graves sur la santé : pathologies respiratoires, cardiovasculaires, pouvoir mutagène et cancérigène. Le contrôle continu doit se faire non plus sur les «poussières totales» mais en séparant particules fines et ultrafines.

#### 6.4.3.2.2 Techniques aérodynamiques de coupure granulométrique

Les méthodes fondées sur les propriétés aérodynamiques des particules ont été développées principalement pour collecter les particules en vue d'une analyse ultérieure ou pour une classification en dimension. Il existe actuellement trois principaux types de dispositifs de coupure PM utilisés à des fins de contrôle et de recherche : l'impacteur réel, l'impacteur virtuel et le cyclone dont le principe est fondé sur les propriétés d'inertie des particules. Ces systèmes se basent sur le fait que les particules ayant une inertie supérieure à une certaine valeur limite ne suivent pas les lignes de courant de l'air échantillonné.

Toute validation de ces dispositifs repose sur les tests suivants :

- s'assurer que le diamètre aérodynamique de coupure est bien celui qui correspond à 50% de la masse collectée,
- vérifier la reproductibilité entre appareils ; un test de justesse est mené avec trois matériels identiques, sur un même site, pendant un temps déterminé,
- s'assurer que le débit d'aspiration est stable ; les débits sont mesurés en même temps durant une période de temps fixée.

La justesse de coupure au D50 impose une grande stabilité du débit d'aspiration, un faible taux d'humidité, de faibles variations de la température du flux gazeux aspiré et un bon état de propreté des surfaces en contact avec l'air aspiré. La durée d'échantillonnage doit être adaptée à la concentration en particules pour réduire le biais lié à la masse collectée et le déplacement du D50 du séparateur utilisé.

#### ➤ **Impacteurs**

Tout dispositif d'impaction est caractérisé par sa courbe d'efficacité. Elle représente l'efficacité de l'impacteur à répondre à un nombre de Stokes donné. Un étage d'impaction est constitué d'un ajutage dirigeant un jet d'air à haute vitesse contre une surface solide entraînant une impaction des particules de taille supérieure à un certain diamètre de coupure. Chaque étage comportera donc une buse d'entrée et une surface d'impaction, comme le montre la figure ci-dessous.

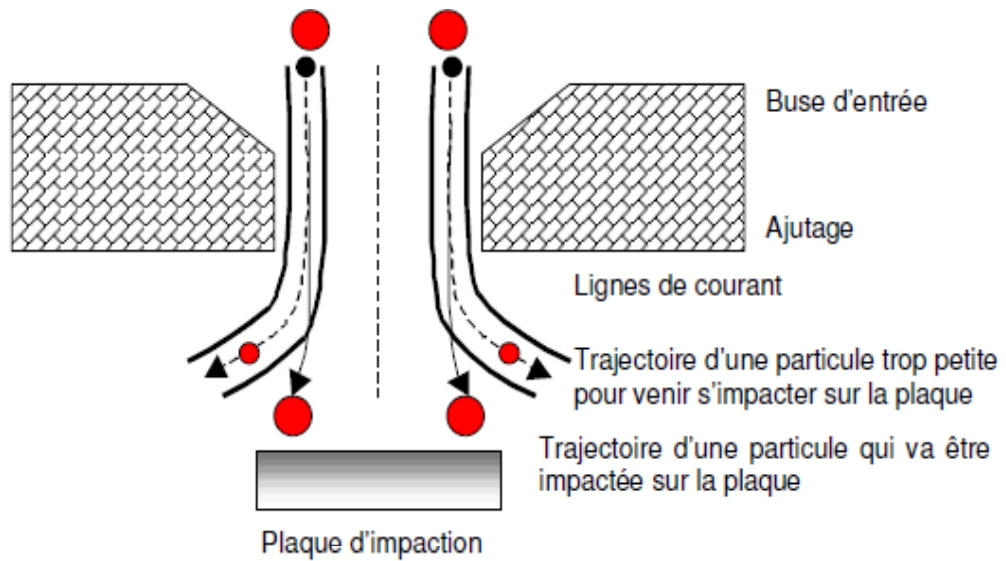


Figure 19 : Schéma de principe d'un étage d'impacteur (Renoux et Boulaud, 1998).

Les particules sont aspirées au travers de la buse. Les particules ayant une taille supérieure au diamètre de coupure vont entrer en collision avec la plaque ; les autres, de diamètre plus petit vont continuer leur trajectoire jusqu'aux étages suivants (cf. figure 20).

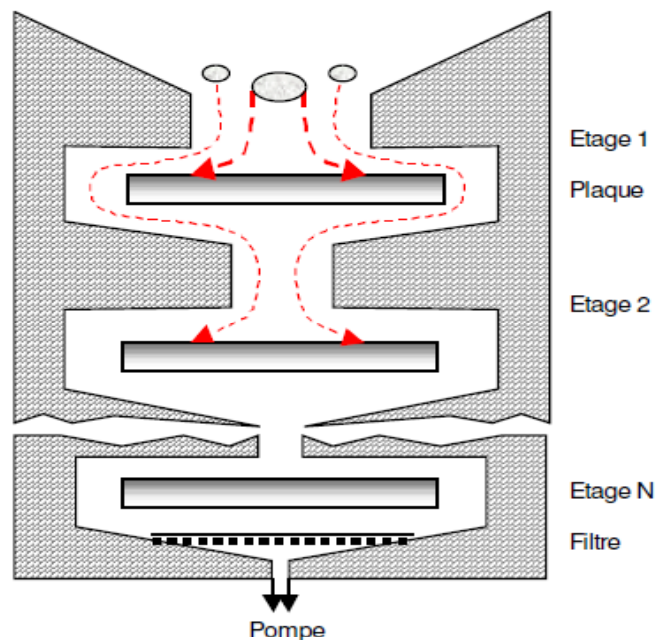


Figure 20 : Schéma de principe d'un impacteur en cascade (Renoux et Boulaud, 1998)

### Points forts

Les impacteurs permettent un échantillonnage plus spécifique que celui effectué par les autres systèmes en raison de leurs diamètres de coupure défini précisément.

Classiquement, les gammes dimensionnelles prélevées vont de quelques dixième de  $\mu\text{m}$  à  $50 \mu\text{m}$  et permettent une séparation pouvant aller, pour les impacteurs commerciaux, jusqu'à 12 gammes de diamètre.

### Points sensibles

Si la technique de l'impacteur est connue depuis plusieurs dizaines d'année, son utilisation a été longtemps limitée. Elle fait l'objet de deux normes internationales récentes. A fortiori, les autres dispositifs décrits dans ce chapitre 6.4.3.2 sont des techniques émergentes pour lesquels nous n'avons pas beaucoup de données sur leur justesse, fidélité et robustesse.

Il existe plusieurs types d'impacteurs en cascade; la plupart peuvent être sujets au phénomène de rebond des particules sur les substrats d'impaction qui deviennent très critiques dans des conditions de faible humidité relative pour des particules peu "collantes" de type minéral (particules de poussière minérale par exemple).

Une fraction de ces particules peut aussi être perdue sur les parois de l'impacteur.

Dans le cas des impacteurs fonctionnant à pression réduite et dont l'objectif est d'apporter une information sur les tranches granulométriques les plus fines ( $<0.1 \mu\text{m}$ ), il existe aussi un risque de volatilisation des espèces particulaires les plus volatiles.

La durée d'échantillonnage doit être adaptée à la concentration en particules pour réduire le biais lié à la masse collectée et le déplacement du D50 du séparateur utilisé.

### ✓ Impacteur réel

Un impacteur utilise la vitesse d'inertie d'une particule par rapport à la vitesse du flux d'air qui la transporte, lorsqu'un écran est placé à une certaine distance du jet d'arrivée de la veine d'air chargée en particules. Les particules qui ont le plus d'inertie impactent cet écran (qui peut être un filtre collecteur), les autres qui ont moins d'inertie continuent leur chemin dans la veine d'air. La courbe d'efficacité d'un impacteur (ou de tout autre système de séparation granulométrique comme les cyclones) est construite entre 0 et 100% d'efficacité de collecte des particules, exprimée en masse par diamètre aérodynamique.

- Impacteurs applicables selon la méthode de référence **NF EN ISO 23210-1**

La norme **NF EN ISO 23210-1** rédigée pour contrôler les émissions particulaires des sources fixes s'appuie sur l'utilisation des impacteurs manuels à deux étages tels que l'impacteur DEKATI et l'impacteur JOHNAS [3].



Figure 21 : Impacteur JOHNAS (figure à gauche) et impacteur DEKATI (figure à droite)

Ces deux instruments de mesurage reposent sur le même principe : la classification inertielle suivant le diamètre aérodynamique des particules puis l'analyse gravimétrique de ces particules.

---

3 NF EN ISO 23210-1, « Émissions de sources fixes - Détermination de la fraction massique PM<sub>10</sub>/PM<sub>2,5</sub> dans les fumées - Partie 1 : mesurage à des faibles concentrations à l'aide d'impacteurs »  
[http://www.boutique.afnor.org/NEL5DetailNormeEnLigne.aspx?CLE\\_ART=FA139782&nivCtx=NELZNELZ1A10A101A107&aff=1737&ts=1504647](http://www.boutique.afnor.org/NEL5DetailNormeEnLigne.aspx?CLE_ART=FA139782&nivCtx=NELZNELZ1A10A101A107&aff=1737&ts=1504647)

- Autres impacteurs réels

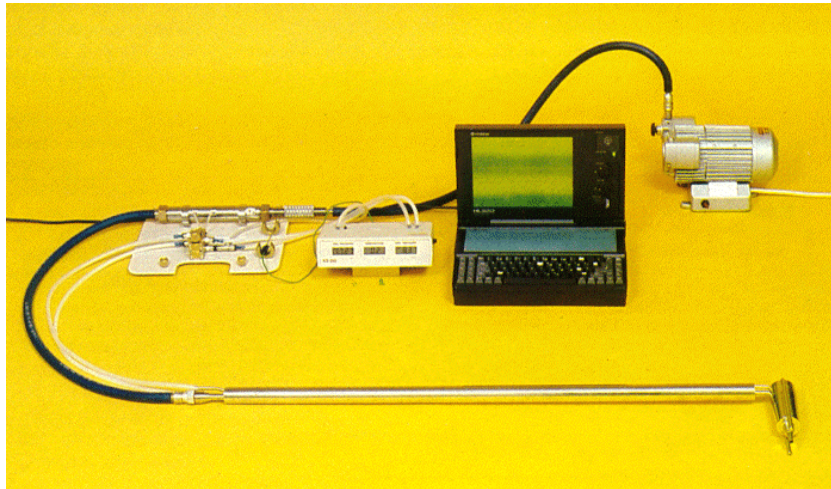


Figure 22 : Schéma de l'impacteur en cascade à 6 étages KS-404 (conçu par ECM ECO monitoring ; photo TSI)

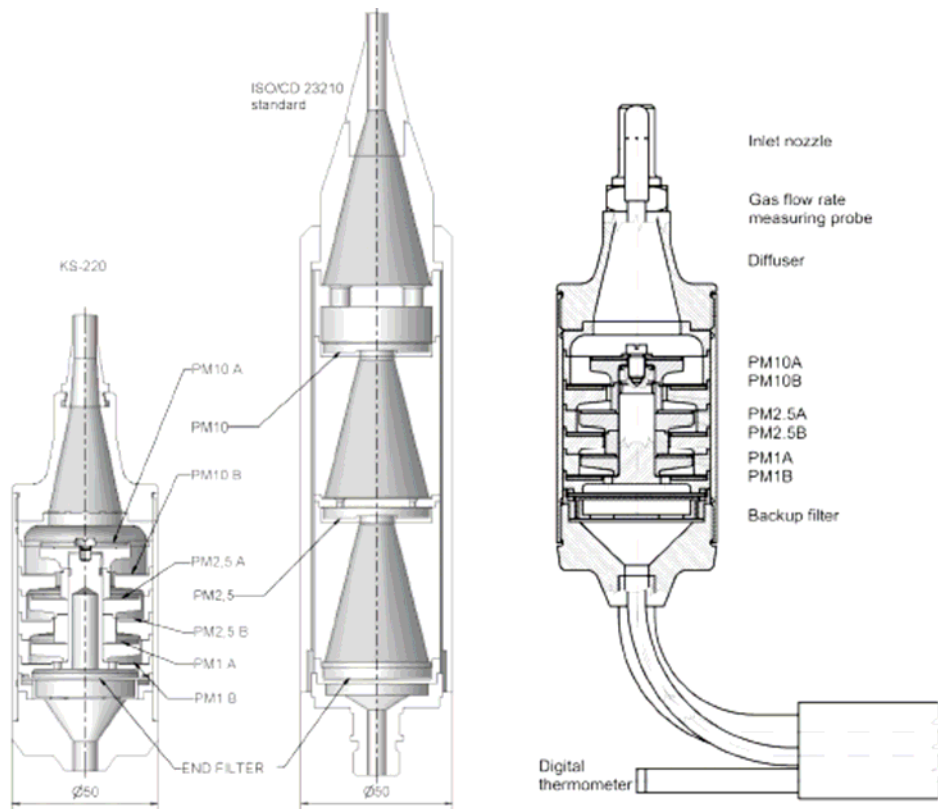


Figure 23 : Comparaison de la conception de l'impacteur en cascade KS-220 et de celui d'un impacteur en cascade retenu dans la norme ISO 23210

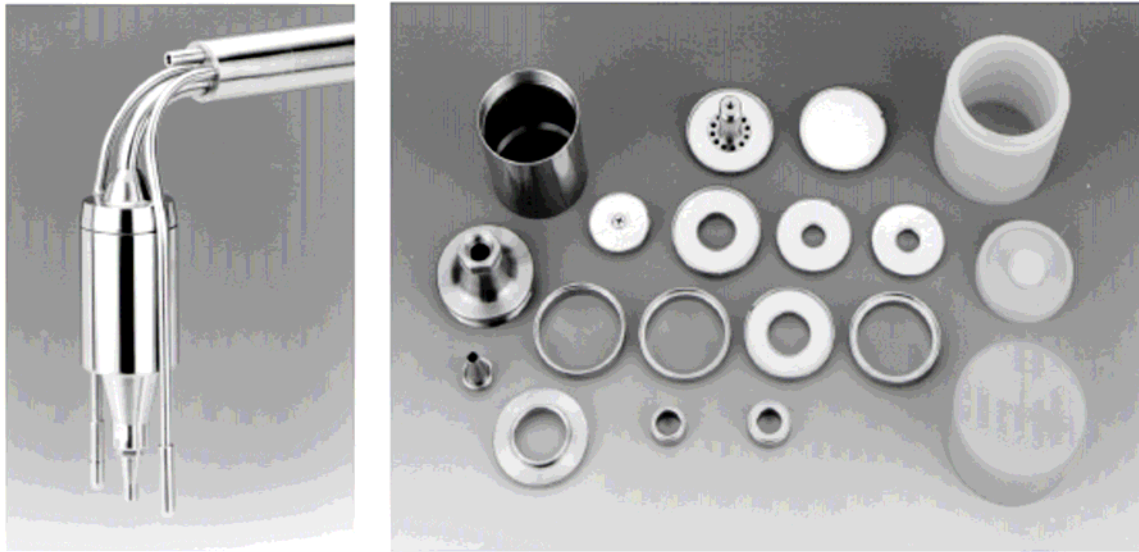


Figure 24 : Présentation de l'impacteur en cascade KS-220 (image gauche) et les pièces démontées (image à droite)

#### Caractéristiques techniques :

- Débit nominal (D) du gaz dans le système de prélèvement :  $D = 1,5 \text{ [m}^3/\text{h]}$ ,  $\rho = 1,18 \text{ [kg/m}^3]$  (densité du gaz)  
 $D_{\min} = 1,0 \text{ [m}^3/\text{h]}$ ;  $D_{\max} = 2,6 \text{ [m}^3/\text{h]}$   
 Filtre total :  $\varnothing = 43 \text{ [mm]}$
- Capacité de collection des poussières

La capacité de collecte des poussières dépend fortement de la distribution par classe granulométrique des poussières, de la densité et de la nature des plateaux (filtres) de collection. La capacité de collection des poussières des plateaux de collection varie dans la gamme  $G_{\max} = 10 - 20 \text{ mg}$ .

L'impacteur en cascade KS-220 a été testé et comparé avec succès avec le système MARK III sur des applications industrielles différentes : cimenterie, centrale thermique biomasse/charbon, unités de valorisation énergétique des déchets, fonderie et aciérie électrique [4, 5].

#### Point fort

Cette méthode est particulièrement bien adaptée pour mesurer de concentrations en masse inférieures à  $40 \text{ mg/m}^3$  sous forme de moyennes, sur une durée dépendant des concentrations présentes, dans des conditions normales (273 K, 1013 hPa, gaz sec). Elle permet de caractériser les effluents gazeux émis par différents types d'installations, telles que les installations de production de ciment et d'acier et les installations de combustion, tels que l'incinération de déchets et la combustion de bois.

<sup>4</sup> Gutierrez-Cañas C., J.A. Legarreta, M. Larrion, J. R. Vega, E. García and S. Astarloa (2005), Source signature and HM's Enrichment in PM2.5 Emission from Clinker Production, *In the Proc. of The Air & Waste Management Association's 98th Annual Conference & Exhibition*, Minneapolis, MN, USA June 21-24 2005

<sup>5</sup> García E.,A. Meléndez, E. Peña M. Larrion, J.A. Legarreta and C. Gutiérrez-Cañas (2006), Fine PM formation dynamics in three discontinuously operated ferrous foundry furnaces, AAAS (Adv.Atmos. Aerosol Symp.), Milan, November 2006

## Points sensibles

- Les limites de ce type d'impacteur sont liées aux phénomènes de rebond et de réentraînement pouvant conduire à une surestimation des fractions fines, ces phénomènes sont exacerbés quand les plateaux d'impaction sont saturés par une quantité de matière impactée trop importante.
- Vérifier la possibilité de contrôler l'isocinétisme.
- Prélèvement intégratif

### ✓ Impacteurs virtuels

La séparation de fraction granulométrique à l'aide d'un étage d'impacteur virtuel repose sur l'inertie des particules accélérées et ralenties dans un effluent gazeux. La Figure ci-après illustre le principe de fonctionnement d'un étage de séparation et les principaux paramètres de performance.

L'étage de séparation est constitué, dans sa configuration de base, de buses d'accélération et de collecte des particules à orientation coaxiale dont les diamètres sont indiqués par  $D_0$  et  $D_1$ , respectivement (sur la Figure 26). Le gaz chargé en particules entre dans les buses et est accéléré en fonction de  $D_0$  et du débit total, et une partie de l'effluent est dirigée vers les buses de collecte des particules. Le débit dans les buses de collecte des particules, appelé écoulement mineur, est égal à 10 % du débit total. La fraction majeure ou l'écoulement majeur est redirigé et évite les buses de collecte des particules. Par conséquent, les particules supérieures à un certain diamètre aérodynamique (diamètre de coupure) sont entraînées dans l'écoulement mineur reçu par les buses de collecte des particules et sont collectées sur un filtre. Les particules fines inférieures à ce diamètre de coupure restent dans l'écoulement majeur et sont dirigées dans l'étage de séparation suivant.

La performance d'un étage de séparation est caractérisée par une courbe d'efficacité de séparation. En raison des spécificités de ce processus de séparation, il y aura toujours des résidus de particules dont le diamètre est supérieur au diamètre de coupure de l'écoulement mineur et des résidus de particules dont le diamètre est inférieur au diamètre de coupure de l'écoulement majeur.

La méthode est décrite dans la norme ISO 13271.

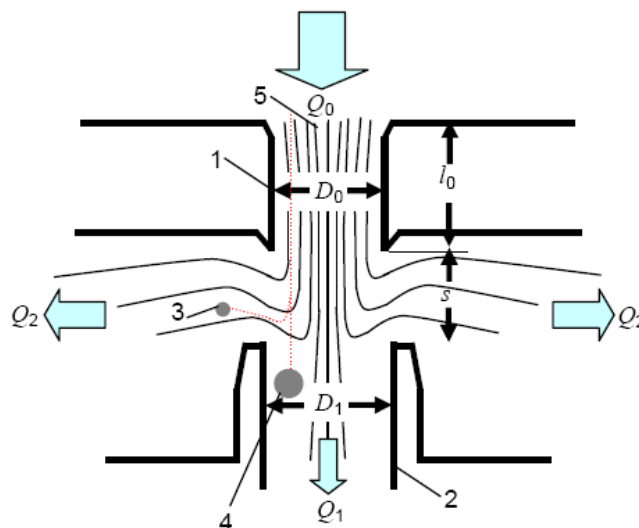


Figure 25 : Principe de l'impacteur virtuel

#### Légende :

- |  |   |
|--|---|
| 1 buse d'accélération des particules         | $D_0$ diamètre de la buse d'accélération des particules   |
| 2 buse de collecte des particules            | $D_1$ diamètre de la buse de collecte des particules  |
| 3 trajectoire des fines particules à mesurer | $l_0$ longueur de buse de l'impacteur   |
| 4 trajectoire des grosses particules         | $s$ distance entre l'extrémité de la buse d'accélération des particules et le sommet de la buse de collecte |
| 5 lignes de courant                          | $Q_0$ débit total   |
|  | $Q_1$ écoulement mineur   |
|  | $Q_2$ écoulement majeur   |

Un étage de séparation est spécifié par un diamètre de coupure  $d_{50}$ . Pour les particules ayant ce diamètre aérodynamique, l'efficacité de séparation de l'étage de l'impacteur est de 50 %. L'Équation (Un étage de séparation est spécifié par un diamètre de coupure  $d_{50}$ . Pour les particules ayant ce diamètre aérodynamique, l'efficacité de séparation est de 50%.

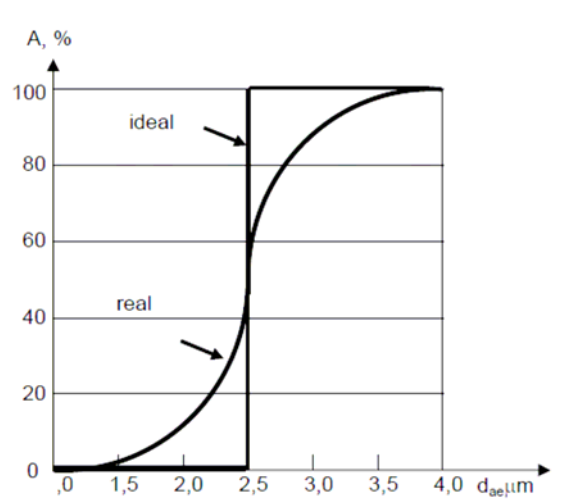


Figure 26 : Efficacité de séparation

L'équation ci-dessous sert à calculer le diamètre de coupure  $d_{50}$  :

$$d_{50} = \sqrt{\frac{9\pi \text{Stk}_{50} \eta D_0^3}{4\rho_{0,P} C_m Q_0}}$$

où

- $d_{50}$  est le diamètre de coupure ;
- $\text{Stk}_{50}$  est le nombre de Stokes par rapport au diamètre de coupure  $d_{50}$ , en unités relatives à l'appareillage ;
- $\eta$  est la viscosité dynamique du gaz ;
- $Q_0$  est le débit volumétrique total par buse dans les conditions de fonctionnement ;
- $D_0$  est le diamètre de la buse d'accélération des particules ;
- $\rho_{0,P}$  est la densité unitaire des particules ( $1 \text{ g/cm}^3$ ) (le diamètre de coupure inertiel est donné en termes de diamètre aérodynamique) ;
- $C_m$  est le facteur de Cunningham.

La méthode d'impaction virtuelle est utilisée en combinaison avec une microbalance oscillantes dans les systèmes de type TEOM dichotomique. Ce système qui permet un mesurage en continu des  $\text{PM}_{10}$  et  $\text{PM}_{2,5}$  dans des conditions ambiantes de température et d'humidité (cf. 6.4.3.2.4)..

### ➤ Cyclone

Dans un cyclone, l'impaction sur une surface est remplacée par une arrivée tangentielle suivie d'une détente périphérique avec un changement de direction, ce qui exploite également la vitesse d'inertie, la collecte se fait à l'opposé de la sortie de la veine d'air. Pour obtenir une séparation performante, le jet d'air doit avoir un nombre de Reynolds compris entre 500 et 3000, et il faut donc adapter en dimension la buse d'arrivée du jet pour y parvenir. Dans le même ordre d'idée, une bonne séparation des  $\text{PM}_{2,5}$  correspond à un jet permettant un nombre de Reynolds supérieur à 3000. La notion de diamètre aérodynamique doit être maîtrisée [6].

<sup>6</sup> « Stationary Source Control Techniques Document for Fine Particulate Matter », Kenneth Woodard, 1998, <http://www.epa.gov/ttn/catc1/dir1/finepmtech.pdf>

Les cyclones sont le plus souvent utilisés pour prélever des fractions granulométriques dans l'air ambiant [7, 8]. **Plusieurs modèles de cyclones ont été développés pour cette application : la famille des VSCC (Very Sharp Cut cyclone), la famille des SCC (Sharp Cut Cyclone) et la famille des GK.** Ces cyclones diffèrent les uns des autres par l'allure de leur courbe de pénétration caractéristique. A la base de tous ces cyclones, on retrouve le design des cyclones SRI [9] mis au point pour le prélèvement granulométrique en cheminée.

### ✓ Cyclone SRI

Il peut être utilisé pour collecter des concentrations élevées en poussière. Le cyclone est calibré dans différentes conditions de débit, de température, de densité de particules. En particulier, le diamètre de coupure d'une particule collectée avec 50% d'efficacité ( $D_{50}$ ) doit être :

- Proportionnel au débit du gaz qui augmente compte tenu d'un exposant qui varie entre 0,63 et -1,11, conformément à la théorie de Chan et Lippmann [10] :

$$D_{50} = KQ^n$$

$D_{50}$  – diamètre de coupure d'une particule collectée avec 50% d'efficacité

K – constante

Q – débit de gaz

- proportionnel à la racine carrée de la viscosité du gaz, conformément à la théorie de Lapple [11]

$$D_{50} = \sqrt{\frac{9H_c B_c^2 \mu}{2\pi N_e \rho Q}}$$

$H_c$  - hauteur de l'entrée du cyclone

$B_c$  – largeur de l'entrée du cyclone

$\mu$  - viscosité du gaz

Q - débit du gaz dans le cyclone\*

$\rho$  – densité de particules

$N_e$  – nombre effectifs de tours que le gaz effectue dans le cyclone

$D_{50}$  – diamètre de coupure d'une particule collectée avec 50% d'efficacité

- proportionnel à l'inverse de la racine carrée de la densité de particules [1].

### ✓ Cyclones en cascade Pacwill Environmental

Une mise en application de la méthode de mesurage EPA « 201 » des classes granulométriques  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$  à l'émission est proposée par Pacwill Environmental [12]. Elle est basée sur l'utilisation soit d'un cyclone ayant un diamètre de coupure à 10  $\mu m$  ou 2,5  $\mu m$  soit d'un système de cyclones en cascade qui permettra de collecter les  $PM_{10}$  et les  $PM_{2,5}$  en même temps (figure ci-dessous).

Un échantillon de gaz est extrait à un débit constant par le cyclone APEX, qui sépare les PM de taille supérieure à 10  $\mu m$  (ou 2,5  $\mu m$ ). Les PM de taille inférieure à 10  $\mu m$  (ou 2,5  $\mu m$ ) sont collectées sur un filtre intégré. Afin de maintenir une taille de coupe à 10  $\mu m$  (ou 2,5  $\mu m$ ) dans le cyclone, le débit doit être maintenu à une valeur constante pendant l'essai.

<sup>7</sup> T.M. Peters, R.A. Gussman, Lee.C. Kenny and R.W. Vanderpool, "evaluation of  $PM_{2,5}$  size selectors used in speciation samplers", Aerosol Sci. and Tech., 34 (2001) 422.

<sup>8</sup> L.C. Kenny, T. Merrifield, D. Mark, R. Gussman and A. Thorpe, "The development and designation testing of a New USEPA-Approved fine particle inlet: a study of the USEPA designation process", Aerosol Sci. and Tech., 38 (S2):15-22, 2004.

<sup>9</sup> W.B. Smith, R.R. Wilson, and D.B. Bruce « A five stage cyclone system for in-situ sampling », Environ. Sci. Technol., 13(No. 11) (1979) 1387.

<sup>10</sup> Chan, T., Lippmann, M., Environ. Sci. Technol., 11, 377-82 (1977).

<sup>11</sup> Lapple, C. E., Chem. Eng., 58, 144-51 (1951).

<sup>12</sup> [http://pacwill.com/en/Products/Apex/method\\_201a.html](http://pacwill.com/en/Products/Apex/method_201a.html)



Ce cyclone répond aux caractéristiques de conception mentionnées dans la méthode 201A [1] et permet l'utilisation des équations pour calculer le débit d'échantillonnage constant.

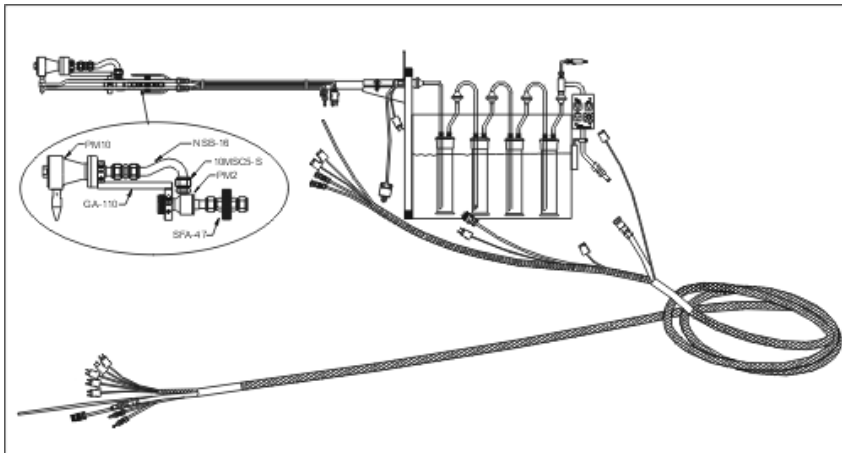


Figure 27 : Système de cyclones en cascade pour le prélèvement des  $PM_{10}$  et  $PM_{2.5}$

L'idée d'utiliser un cyclone précollecteur en amont des systèmes en cascade de cyclones ou d'impacteurs semble être aussi une option intéressante qui permet de s'affranchir des problèmes de rebond et de réentraînement de particules mais également réduit au minimum les possibilités de la particule de surcharger le premier étage d'impaction (collection). L'utilisation du précollecteur dans un système de prélèvement de poussières doit se baser sur le prélèvement à angle droit.

#### ✓ Cyclone SAC 65 DEKATI

Le cyclone SAC 65 DEKATI fonctionne comme dispositif de pré coupure, qui piège toutes les particules de taille supérieure au diamètre de coupure du cyclone (figure ci-dessous). L'échantillon entre dans la chambre conique tangentielle du cyclone, où il forme un vortex. Le vortex formé fait impacter les particules avec une inertie suffisante contre les murs de chambre, d'où elles tombent dans le dispositif de collection.



Le diamètre de coupure du cyclone est fixé par la prise en compte d'un certain nombre de paramètres tels que : le débit de l'échantillon, la température, la pression et l'humidité. Ces paramètres peuvent être facilement pris en considération dans une méthode de calcul qui permet de déterminer le diamètre de coupure du cyclone selon la norme EPA 201A standard.

Les caractéristiques du cyclone SAC 65 DEKATI sont présentées dans le tableau ci-après.

Caractéristiques du cyclone SAC 65 DEKATI – Spécifications :

Débit nominal	10 lpm
D50 (diamètre de coupure)	10 $\mu$ m
entrée	R 3/8"
sortie	R 1/2"
Température opérationnelle	< 600 °C
Poids	1,4 kg
Dimensions hauteur diamètre max	127 mm + sortie connecteur
Avec le bec de prélèvement	130 mm
Sans le bec de prélèvement	79 mm
Matériau	Acier inoxydable

Ce cyclone est principalement utilisé à l'émission des sources fixes en versions PM<sub>10</sub> ou PM<sub>2,5</sub>. Il est généralement positionné en tête de ligne de prélèvement des PM, donc directement dans le conduit ou la cheminée.

Une méthode basée sur l'utilisation combinée de cyclones et d'une dilution de l'échantillon pour la détermination de la concentration en masse de PM 2,5 et PM 10 dans les gaz émis à la cheminée est décrite dans la norme ISO 25597<sup>13</sup>.

#### 6.4.3.2.3 Techniques de dilution (pour adaptation des techniques PM air ambiant à l'émission)

La dilution peut s'avérer être une étape préalable très importante au processus de mesurage des poussières dans les émissions canalisées. En effet cette étape de dilution permet d'approcher des conditions de température et d'humidité proches de conditions ambiantes pour lesquelles nombreuses techniques existent. Elle permet, selon les conditions dans lesquelles elle est réalisée, de contrôler les processus de condensation et de nucléation qui peuvent avoir lieu, il est cependant difficile d'en contrôler les paramètres et de maîtriser leur impact sur les modifications que peut subir l'aérosol.

Le diluteur a pour fonction :

- de réduire la concentration des poussières dans les fumées brutes jusqu'à une concentration qui pourra être quantifiée par le système de mesurage,
- d'abaisser la température et l'humidité jusqu'à atteindre des valeurs adéquates (voire température ambiante) permettant les mesurages de concentration,
- de contrôler les processus de condensation et nucléation.

De manière générale, le refroidissement des fumées à travers une dilution faible ou modérée provoque un important phénomène de nucléation/condensation. Ces phénomènes vont causer la condensation d'espèces volatiles qui vont passer dans la phase particulaire. Si la dilution est réalisée à une température adaptée, les composés volatils vont rester en phase gaz, la sursaturation sera évitée et par conséquent le phénomène de nucléation sera très réduit.

Le choix d'une technique de dilution, d'un ratio de dilution, de la température et de l'humidité du gaz de dilution conditionne le déroulement des processus susceptibles de modifier l'aérosol que sont et les éventuelles pertes dues aux dépôts, les phénomènes de diffusion, de thermophorèse, d'altération de la granulométrie par nucléation, coagulation et condensation.

Pour éviter les phénomènes de nucléation/condensation deux techniques de dilution sont reconnues :

- dilution à chaud [<sup>14</sup>,<sup>15</sup>] : si l'air réchauffé est utilisé pour des ratios de dilution importantes ( $D > 50$ ) alors le ratio de saturation peut être maintenu à faible valeur durant très longtemps ce qui élimine la condensation et la nucléation. La disparition du phénomène de nucléation est conditionnée par le maintien de l'air de dilution à une température adaptée. Dans ce cas, seules les particules solides peuvent être quantifiées,
- thermodilution [<sup>16</sup>] : la dilution à l'air chaud (ratio de dilution  $>100$ ) nécessite que la température du gaz de dilution n'atteigne jamais les valeurs causant l'apparition de la sursaturation. En cas de sursaturation, il est possible de réchauffer l'échantillon de gaz après dilution afin que les composés volatils s'évaporent à nouveau et que le phénomène de nucléation soit évité.

---

<sup>13</sup> Norme ISO 25597 Émissions de sources fixes -- Méthode d'essai pour la détermination en de la concentration en masse de PM 2,5 et PM 10 dans les gaz émis à la cheminée en utilisant des échantillonneurs cyclone et une dilution d'échantillon

<sup>14</sup> Kittelson, D. B., Arnold, M., & Watts, W. F. (1999). "Review of diesel particulate matter sampling methods", "Final Report of the University of Minnesota, Center for Diesel Research"

<sup>15</sup> H. Burtscher, "Physical characterization of particulate emissions from diesel engines : a review », *Aerosols Sci.* 36 (2005) 896.

<sup>16</sup> Kasper M. (2004). "The number concentration of non-volatile particles, design study for an instrument according to the PMP recommendations", SAE 2004-01-0960.

Il n'est pas toujours souhaitable d'éviter les phénomènes de nucléation/condensation de l'aérosol, on peut par exemple vouloir prendre en compte la fraction condensable de l'aérosol dans la détermination de la concentration. Dans cette optique, la dilution pourra être réalisée à une température plus faible que précédemment décrit. Toute la difficulté réside alors dans le contrôle des paramètres de dilution permettant un conditionnement répétable de l'aérosol.

Selon les caractéristiques de l'aérosol à étudier en termes de concentrations en particules, de température et d'humidité, il peut s'avérer nécessaire d'utiliser des ratios de dilution élevés, la dilution doit alors être multi-étagée : on parle de dilution primaire associée à une dilution secondaire.

**La dilution primaire** [17] s'effectue de manière à rapidement diluer et/ou refroidir l'échantillon de gaz prélevé. La dilution se fait généralement à travers un tube (quartz, inox, etc.) perforé ou poreux et permet d'effectuer la dilution de la totalité du flux gazeux prélevé. Le ratio, et la température de dilution sont fonction des objectifs de la dilution vis-à-vis des phénomènes de condensation/coagulation. Pour effectuer une dilution primaire, le dispositif désigné doit :

- prélever dans des conditions d'isocinétisme (égalité de la vitesse de l'échantillon et de la vitesse d'écoulement des gaz dans le conduit,
- choisir la dilution adaptée pour assurer des pertes minimales dues aux dépôts causés par la thermophorèse et la diffusion ;

Le ratio de dilution est déterminé en fonction de la dimension de la capillarité, du dégagement entre les anneaux extérieurs et intérieurs ainsi que par la pression du gaz de dilution [18].

**La dilution secondaire** est nécessaire quand les concentrations numériques en poussières sont très élevées ( $10^{16}$  à  $10^{21}$  particules/m<sup>3</sup>). La dilution secondaire peut avoir lieu dans les mêmes conditions que la dilution primaire et consiste au mélange du débit de gaz après dilution primaire avec un gaz exempt de particules (un gaz froid (T = 25°C) afin d'amener le gaz à la température et dans les conditions de mesurage idéales. Après la deuxième dilution, une partie des gaz est amenée vers le système de mesurage [19].

Deux systèmes de dilution secondaire ont été recensés :

- utilisation d'un débit d'air de dilution coaxial : temps de dilution relativement court – la dilution s'effectue avec un débit de dilution relativement élevé,
- utilisation d'un débit d'air exempt d'eau et de particules qui va se mélanger à un aliquote de l'échantillon déjà dilué une première fois et sec (dilution primaire) – système de dilution type « bouteille 50L » ; l'excès d'air est évacué de la bouteille au moyen d'un système d'extraction.

## Systèmes de dilution

Les systèmes de dilution les plus utilisés aujourd'hui pour le prélèvement des effluents gazeux chauds sont :

- le tube poreux et le tube perforé
- le diluteur éjecteur ;
- le diluteur à disque rotatif ;

### Le tube poreux et le tube perforé

- le tube perforé a pour objectif de maximiser les phénomènes de nucléation des espèces sulfurés et des vapeurs d'hydrocarbures et de minimiser les phénomènes de pertes dans le système de prélèvement. La zone de dilution consiste en 50 anneaux de 20 orifices chacun.

---

<sup>17</sup> S. E. Pratsinis, H. Bai, P. Biswas, M. Frenklach and S.V.R. Mastrangelo 3Kinetics of titanium (IV) chloride oxidation », J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 2158

<sup>18</sup> P.A. Baron and K. Willeke, "Aerosols measurement – Principles, Techniques and Applications", Second edition, 2005

<sup>19</sup> V. Sheti and P. Biswas, "Fundamental studies on particulate emissions from hazardous waste incinerators", Proceedings of the 16<sup>th</sup> Annual RREL Hazardous Waste Research symposium, 1990, EPA/600/9-90073, pp 59-67.

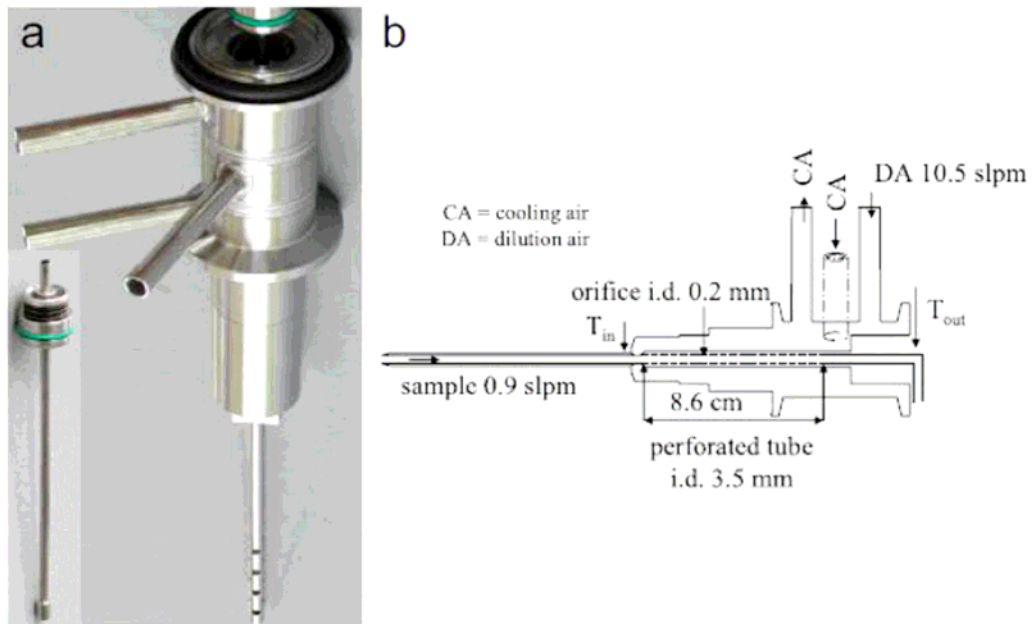


Figure 28 : Schéma et photo d'un tube perforé, d'après Pyykönen et al., 2007<sup>20</sup>

- dans un tube poreux, l'air de dilution circule à travers des pores de diamètres 20  $\mu\text{m}$  situés sur toute la longueur du tube ce qui minimise les pertes de particules. Les phénomènes de nucléation sont limités car le mélange est réalisé lentement.

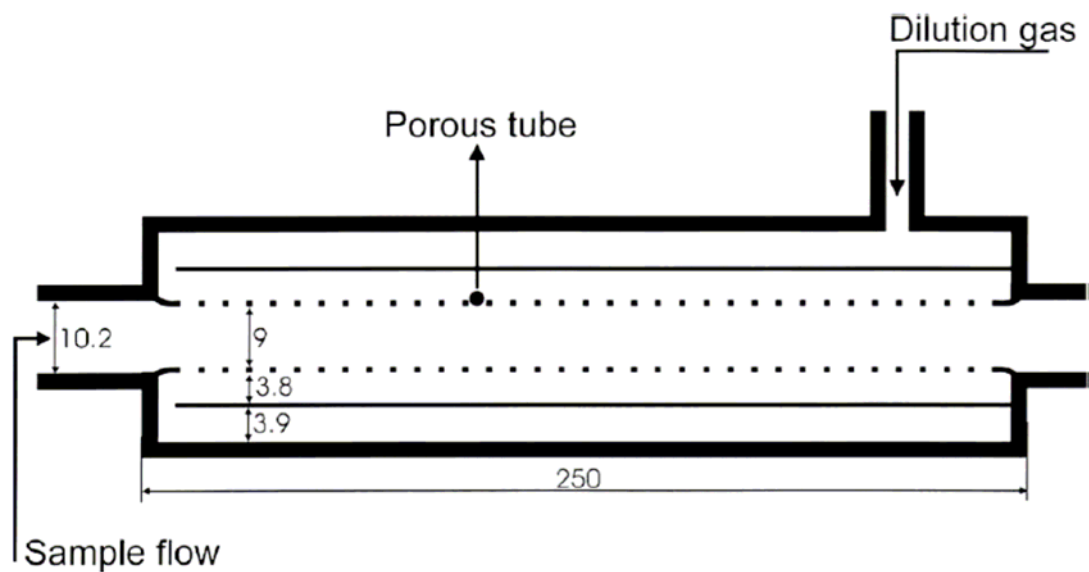


Figure 29 : Schéma d'un tube poreux, d'après Lyyränen et al., 2004<sup>21</sup>

<sup>20</sup> Pyykönen, J., Miettinen, M., Sippula, O., Leskinen, A., Raunemaa, T., Jokiniemi, J. 2007. Nucleation in a perforated tube diluter. *J. Aerosol Sci.*, 38:172-191.

<sup>21</sup> Lyyränen, J., Jokiniemi, J., Kauppinen, E.I., Backman, U., Vesala, H. 2004. Comparison of different dilution methods for measuring diesel particle emissions. *Aerosol Sci. Technol.*, 38:12-23.

### Le diluteur éjecteur

Les éjecteurs sont souvent utilisés pour le mesurage des particules à l'émission des véhicules à de par leur simplicité prouvée par l'absence de parties amovibles (figure ci-après). Le principe de fonctionnement de l'éjecteur est de mélanger de manière homogène un échantillon de gaz prélevé avec un volume faible de gaz de dilution (air filtré). Le gaz de dilution, pressurisé, rentre dans l'éjecteur à travers un orifice circulaire situé à proximité d'un bec « nozzle ». Suite à cette dépression créée, un échantillon du débit total est aspiré à travers le bec « nozzle » et le phénomène de dilution se déclare. Typiquement, les éjecteurs diluteurs opèrent avec des ratios de dilution de l'ordre de 10:1 [22].

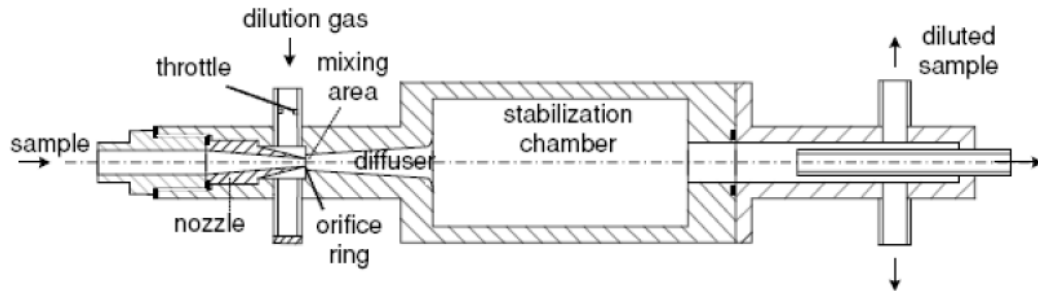


Figure 30 : Ejecteur diluteur – vue d'ensemble

Des ratios de dilution supérieurs peuvent être obtenus en utilisant en série plusieurs éjecteurs, le ratio de dilution dépend de la pression d'entrée. Lors de l'emploi des éjecteurs pour une longue durée il faut tenir compte de la possibilité de colmatage du bec « nozzle ». Plusieurs types de systèmes de dilution à base d'éjecteurs sont connus :

#### Exemple du diluteur DI-1000

Le diluteur DI-1000 est basé sur le principe éjection-dilution (Figure 32). Un débit d'air purifié sous pression pénètre à travers le bec de l'éjecteur et provoque une dépression suivie de l'aspiration du gaz à analyser. La dilution est continue, homogène et stable. L'utilisation de ce système de dilution simplifie la mise en œuvre de la méthode de prélèvement et dilution des aérosols par une élimination des mesurages de débit complexes, des pompes.

Ce type de diluteur est, de manière générale, utilisé pour la dilution des gaz issus de la combustion en appliquant le principe de la « double dilution » - dilution à deux étages (cas du système FPS) : le premier étage est chauffée à la température des gaz prélevés et le deuxième maintenu à une température ambiante.. Le ratio de dilution nominal de ce type de diluteur-éjecteur est de 1:8.

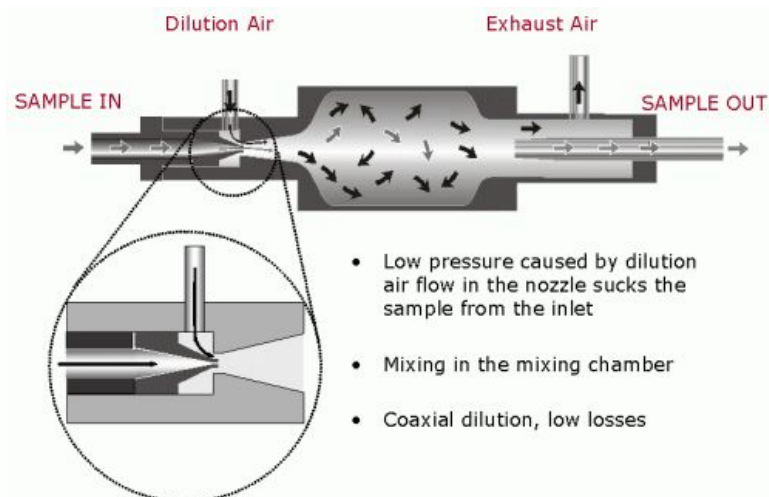


Figure 31 : Ejecteur diluteur DI-1000 – vue d'ensemble

<sup>22</sup> Giechaskiel B, Ntziachristos L, Samaras Z. "Calibration and modelling of ejector dilutors for automotive exhaust sampling." Measurement Science and Technology 15 (2004) 2199.

### Le diluteur à disque rotatif

Le diluteur à disque rotatif (Figure 32) [23] permet de travailler avec des ratios de dilution très élevés et ajustables (1:30 à 1:1000).

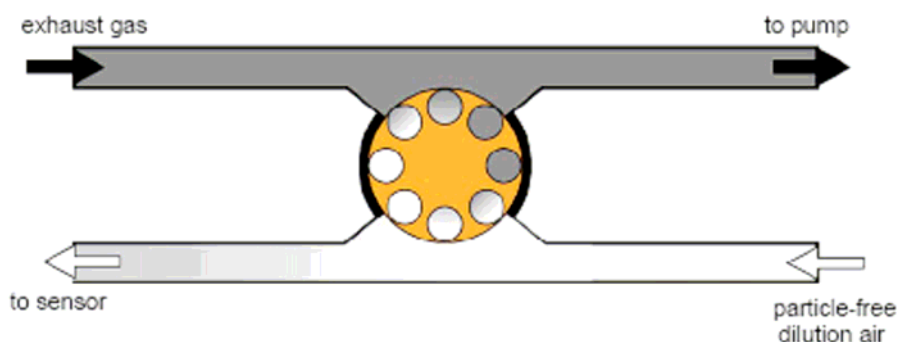


Figure 32 : Diluteur à disque rotatif – principe de fonctionnement

Par les cavités du disque rotatif, des échantillons de gaz prélevés sont envoyés vers l'air de dilution. En variant la vitesse de rotation du disque, la quantité de gaz transportée et conjointement le ratio de dilution peuvent être variés.

Les températures du système de dilution et de l'air de dilution peuvent être modifiées séparément ce qui permettrait de prévenir la condensation et d'étudier le phénomène de nucléation. Ceci serait possible au moyen d'une variation systématique du ratio de dilution en parallèle de la température et pour des effluents gazeux chargés les particules de taille proche de 1  $\mu\text{m}$ . Pour les particules plus grosses, on peut observer des phénomènes d'impaction.

### Systèmes combinant deux étapes de dilution, exemple du diluteur FPS-4000

Le diluteur FPS-4000 est une unité de dilution par air sec à deux étapes, permettant notamment de diminuer la température et la teneur en humidité des fumées prélevées.

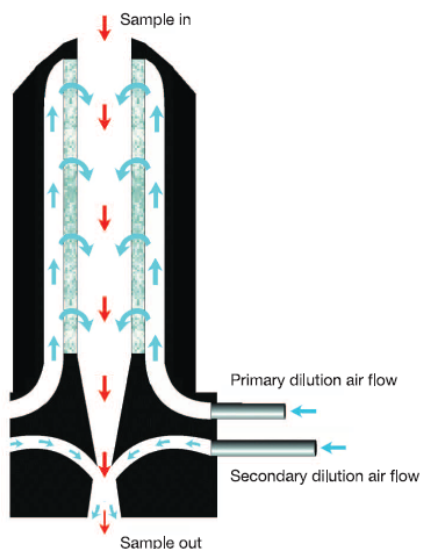


Figure 33 : Ejecteur diluteur FPS-4000 – principe de fonctionnement

<sup>23</sup> Hüglin, Ch., Scherrer, L., & Burtscher, H.. An accurate, continuously adjustable dilution system (1:10 to 1:104) for submicron aerosols. Journal of Aerosol Science, 28 (1997) 1049.

Dans le cas du FPS, la dilution primaire est réalisée par l'intermédiaire d'un tube perforé placé dans une double couche qui peut être refroidie ou chauffée. La dilution secondaire est réalisée avec de l'air sec à température ambiante via un éjecteur (par effet Venturi) qui prélève un échantillon du mélange gazeux obtenu après la première dilution et le mélange avec un échantillon de gaz de dilution tout en le maintenant à pression et température ambiante. Chaque étage de dilution étant préalablement calibré, le ratio de dilution est contrôlé et régulé en temps réel par le mesurage simultané des paramètres critiques de dilution (pression et température). Le ratio de dilution total peut varier de 1:20 à 1:200 pour une température de dilution de 0°C à 350°C. Le ratio de dilution primaire peut varier de 1 :3 à 1 :20 tandis que le ratio de dilution secondaire peut varier de 1:7 à 1:15, et ceci pour une température de gaz à analyser qui peut varier de 0 à 500°C.

#### 6.4.3.2.4 Techniques automatiques de mesurage des PM

##### MIICROBALANCE OSCILLANTE TEOM 1405D- dichotomique

Le TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) 1405 D développé par **Rupprecht & Patashnick** pour des applications dans l'air ambiant renferme en un seul boîtier une double microbalance permettant de mesurer simultanément les fractions PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub> des poussières en suspension. Une troisième fraction est également disponible en continu : la PM-Coarse correspondant aux poussières dont le diamètre aérodynamique est compris entre 2,5 µm et 10 µm.

##### Principe

Afin de séparer les grosses particules (coarse) des fines, on utilise un impacteur virtuel (figure ci-dessus)). Le fonctionnement de l'impacteur virtuel consiste à diviser le débit des PM<sub>10</sub> en deux :

- une partie de l'air (1,7 l/mn) est aspirée exactement à la verticale de l'impacteur,
- l'autre partie (15 l/mn) est aspirée perpendiculairement et force donc les particules à effectuer un changement de direction à 90°.

Le cœur du TEOM 1405-D est une double microbalance inertielle utilisant deux éléments coniques oscillant à sa fréquence naturelle (TEOM – Tapered Element Oscillating Microbalance). Chaque élément conique creux est fixe à sa base. Le filtre de collection est monté sur le haut de la partie effilée. L'ensemble oscille à sa fréquence naturelle (environ 200 Hz), déterminée par les caractéristiques physiques de l'élément conique et par la masse du filtre (figures ci-après). L'effluent gazeux est aspiré par une pompe connectée à la base des microbalances. Les particules en suspension dans l'air, collectées sur le filtre, augmentent la masse du système oscillant, produisant une décroissance de la fréquence naturelle de vibration. Cette variation de fréquence est mesurée en continu et convertie en variation de masse. La microbalance TEOM peut détecter des variations de masse aussi faibles que 10 ng/sec.

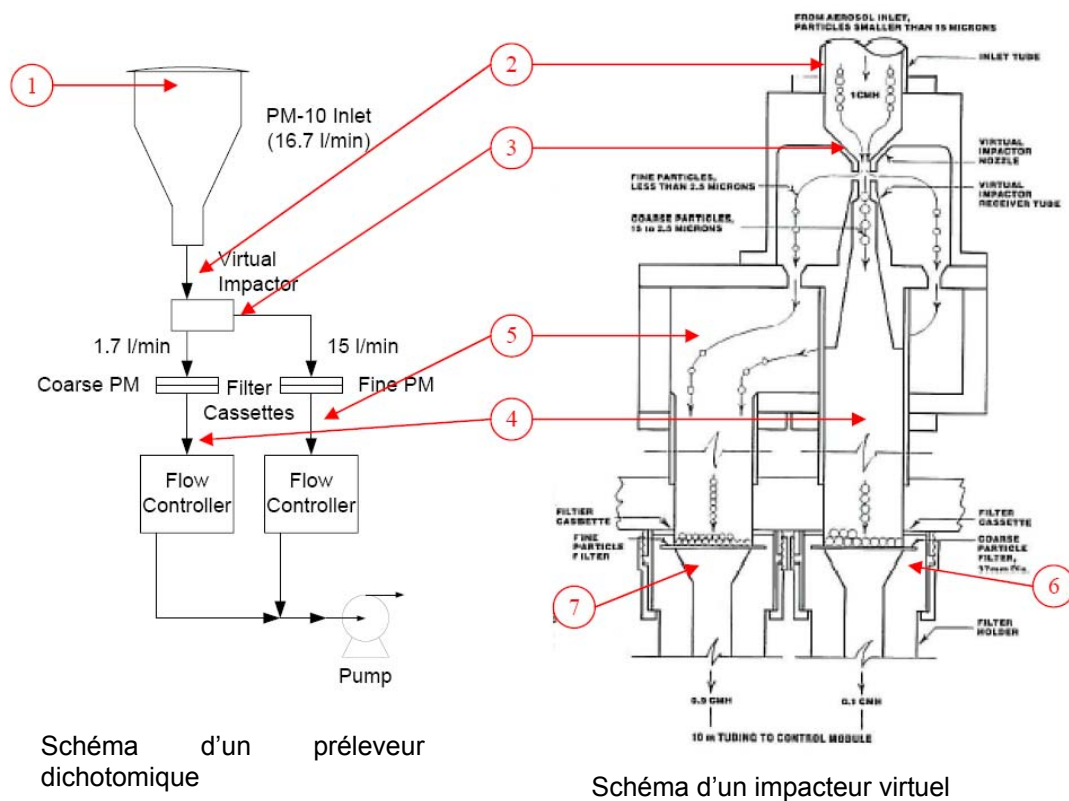


Figure 34 : L'impacteur Schéma d'un préleveur dichotomique (gauche) et d'un impacteur virtuel

Les particules fines de taille inférieure à  $2,5 \mu\text{m}$  ne sont pas affectées par le coude du flux d'air. Elles vont donc aussi bien suivre le filet d'air à  $1,7 \text{ l/mn}$  que le filet d'air à  $15 \text{ l/mn}$ . Il faut donc s'attendre à trouver 10% des poussières  $\text{PM}_{2,5}$  collectées par le filtre "Coarse" (6), les 90% restant étant collectées par le filtre « Fine » (7).

A la fin du prélèvement, les filtres "Coarse" et "Fine" auront collecté les fractions suivantes :

- Filtre grossier "Coarse" (fraction  $\text{PM}_{10}$  - fraction  $\text{PM}_{2,5}$  additionnée de 10% de la fraction  $\text{PM}_{2,5}$ ),
- Filtre fin "Fine" (90% de la fraction  $\text{PM}_{2,5}$ ).

#### Points forts :

- Prélèvement isocinétique des poussières « ajustable »,
- Indépendance de la mesure par rapport à la nature des poussières,
- A l'inverse des jauges beta ou des compteurs à diffusion de lumière, les microbalances TEOM sont rigoureusement indépendantes de la structure atomique ou des caractéristiques optiques des particules,
- Rapidité de la réponse,
- La réactualisation toutes les deux secondes de la valeur de concentration permet au TEOM 1405-D de quantifier les épisodes de pollution avec une grande précision,
- Facilité d'installation et de transport,
- Mesurage direct de la masse de poussières déposée sur le filtre de collection ne nécessitant donc pas de réétalonnage en fonction des conditions spécifiques du site,
- Absence de source radioactive simplifiant les procédures de formation du personnel, de maintenance et de transport,



- La microbalance fonctionnant à sa fréquence naturelle n'est pas influencée par les vibrations parasites,

#### Points sensibles

- Mesurage en 1 point du conduit,
- La technique est éprouvée dans le domaine de l'air ambiant, mais en cours de mise au point pour l'émission, associée à une sonde à dilution,
- L'autonomie du filtre est à augmenter.

#### IMPACTEUR BASSE PRESSION A DETECTION ELECTRIQUE (ELPI)

L'ELPI combine un principe **aérodynamique** pour la classification en taille des aérosols avec un principe **électrique** pour le mesurage de la concentration des aérosols en temps réel.

Le diamètre de l'aérosol mesuré est le diamètre aérodynamique, c'est-à-dire le diamètre de la sphère équivalente de masse volumique égale à  $1 \text{ g/cm}^3$  et ayant la même vitesse limite de chute dans l'air que la particule considérée.

#### Principe

Les particules sont aspirées au travers d'un orifice d'entrée situé au sommet de l'instrument, puis véhiculées au sein d'un chargeur unipolaire à effet couronne, qui a pour but de charger électriquement chaque particule. Par cette opération, le chargeur impose à l'aérosol étudié une loi de charge connue afin que les courants mesurés soient ensuite interprétables. Dans la configuration du chargeur établie pour l'appareil, le nombre de charges portées par les particules est fonction de leur diamètre.

Les particules chargées sont ensuite transportées dans l'impacteur en cascade où elles se déposent suivant leur diamètre aérodynamique.

L'impacteur en cascade est composé d'un maximum de 13 étages de collection dont les diamètres caractéristiques de coupure sont compris entre  $0,007 \mu\text{m}$  et  $10 \mu\text{m}$ , parmi lesquels huit se trouvent dans le domaine submicronique.

Le premier étage d'impaction présente un ajustage d'accélération le plus large (diamètre élevé donc faible accélération) : il ne recueille que les plus grosses particules de taille micrométrique. Le dernier étage, muni d'un ajustage plus étroit (diamètre faible donc forte accélération), collecte quant à lui les particules mesurant quelques dizaines de nanomètres. Le pied de la rampe d'impacteurs est maintenu à basse pression (100 mbar), ce qui permet d'augmenter la vitesse des particules afin d'impacter les plus fines. Un impacteur classique fonctionnant à pression atmosphérique ne permet généralement pas d'étudier les particules dont la taille est inférieure à quelques centaines de nanomètres.

Le comptage de l'ELPI est électrique. Chaque particule venant impacter sur un des plateaux lui communique sa charge électrique. Le flux de charge entre le plateau et le système de mesurage (électromètre) provoque un courant électrique. Pour compter les particules de cette manière il faut imposer à l'aérosol une loi de charge connue. C'est le rôle d'un chargeur à effet couronne placé à l'intérieur du granulomètre.



Figure 35 : Impacteur ELPI et ses étages de filtration

Un calcul permet ensuite d'aboutir au nombre de particules collectées sur un étage donnée et finalement, après prise en compte du débit de prélèvement (10 l/min), à la concentration en nombre de particules par unité de volume d'air. Le mesurage de courant induit à chaque étage étant réalisé en temps quasi réel, l'appareil ELPI a un temps de réponse caractéristique de l'ordre de la seconde pour le mesurage de la concentration pour chaque canal de l'impacteur.

#### Points forts

Il délivre en temps réel la concentration et la distribution en taille des aérosols, exprimées en unité numérique et après calcul estimatif en unité massique,

Il permet de récupérer les particules collectées et d'effectuer ultérieurement des analyses physico-chimiques des aérosols ainsi prélevés.

#### Points faibles

Les principales limitations de ce système sont dues à sa faible sensibilité (seuil de détection élevé) et à la diffusion des particules ultrafines sur les premiers plateaux rendant souvent difficile la détection des grosses particules beaucoup moins nombreuses.

Il fait intervenir un nombre important de calculs complexes dans la détermination de la granulométrie.

La détermination de la granulométrie est dépendante de la densité de l'aérosol.

La détermination de la masse est obtenue par calcul et nécessite de connaître la densité de l'aérosol, elle est souvent peu comparable à une masse déterminée par prélèvements manuels.

#### ANALYSEUR DE MOBILITE ELECTRIQUE (SMPS)

La mobilité électrique d'une particule chargée est une grandeur physique qui la caractérise en fonction de sa charge électrique, de son diamètre et de sa traînée aérodynamique. La mobilité électrique d'une particule est proportionnelle à son diamètre. Il est par conséquent possible de la sélectionner en fonction de ce paramètre.

Le SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) permet de réaliser des mesurages en ligne et d'obtenir une résolution granulométrique très importante mais uniquement pour les particules de diamètre inférieur à 0,5 µm.



Figure 36 : Analyseur de mobilité électrique à balayage SMPS

Le comptage est effectué par mesurage de la lumière diffusée. La technique utilisée consiste à faire transiter les particules par une zone chauffée, riche en butanol gazeux et située à l'entrée du compteur. Immédiatement en aval de cette zone la saturation du milieu est provoquée par diminution de la température. L'alcool condense alors en formant une gouttelette autour de chaque particule. Les particules jouent le rôle de noyau de condensation. Le diamètre de coupure du système est de 7 nm.

#### **Points forts**

Etant donné sa haute résolution, le granulomètre SMPS peut être aisément calibré, par génération d'un aérosol mono-dispersé.

Il a pour avantage de fournir une distribution en taille exacte c'est-à-dire que la détermination de la masse volumique n'est pas nécessaire.

#### **Points faibles**

A l'inverse de l'ELPI, l'analyseur SMPS ne permet pas de recueillir les particules en vue d'analyses ultérieures.

Il présente une résolution temporelle faible puisqu'un scan complet de l'ensemble des canaux dure de 2 à 3 minutes.

### 6.4.3.3 Analyse des composés gazeux

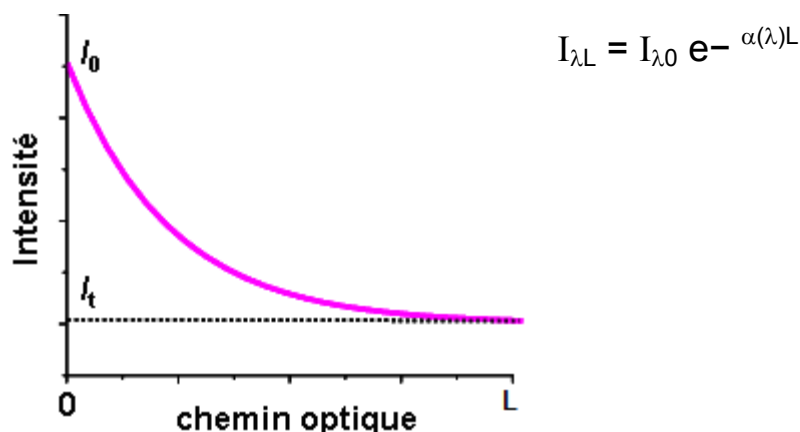
Tableau 16 : Principales méthodes de mesurage des composés gazeux atmosphériques courants

Technique	Type de prélèvement	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	HCL	HF	COVT
Absorption IR	Extractif ou in-situ	X	X	EN 15058 SRM	X		X	X	X	X
IR Gas Filter Correlation (GFC)	Extractif ou in-situ	X	X	X	X		X			
FTIR	Extractif	X	X	X	X		X	X	X	COV spécifiques
Spectroscopie photo-acoustique	Extractif	X	X	X	X		X	X	X	
Tunable Laser Diode (TLD)	Extractif ou in-situ	X	X	X	X			X	X	
Absorption UV	Extractif ou in-situ	X	X							X
Fluorescence UV	Extractif		X				X			
DOAS	Extractif ou in-situ	X	X	X	X			X	X	
Chimiluminescence	Extractif	EN 14792 SRM					X			
Ionisation de flamme	Extractif						X			EN 12619 SRM
Sonde Zircone	In-situ					X				
Paramagnétisme	Extractif					EN 14789 SRM	X			
Electrochimie	Extractif	X	X	X	X	X	X	X	X	

Les techniques spectrométriques étant les plus répandues il convient de rappeler quelques éléments clés de ces techniques :

## ➤ Méthodes Spectrométriques

L'absorption optique est une méthode quantitative puissante et simple de la spectroscopie moléculaire. Le principe des méthodes basées sur l'absorption repose toujours sur l'utilisation d'une source optique, d'un trajet optique sur lequel les composés à mesurer absorbent une part du rayonnement incident et d'un détecteur. Si la source est polychromatique, le détecteur est précédé d'un élément dispersif. L'absorption est régie par la loi de Lambert-Beer :



La valeur du coefficient d'absorption  $\alpha$  est directement obtenue à partir de la connaissance de la longueur d'absorption  $L$  et du rapport des intensités lumineuses mesurées  $I_{\lambda}(0)$  et  $I_{\lambda}(L)$  avant et après absorption du faisceau.  $\alpha$  est le produit de la section efficace d'absorption et de la densité volumique de la molécule étudiée. La connaissance de l'une de ces quantités permet d'avoir immédiatement accès à l'autre de manière quantitative. La sensibilité de la méthode est fixée par la plus petite variation de l'intensité lumineuse que l'on peut mesurer. Cette plus petite variation a une limite quantique qui est donnée, au rendement quantique du détecteur près, par la racine carrée du nombre de photons mis dans un mesurage à une longueur d'onde pour un temps de mesurage donné. Afin d'atteindre la meilleure sensibilité dans le mesurage du coefficient d'absorption  $\alpha$ , il faut donc avoir une longueur d'absorption  $L$  la plus grande possible.

La méthode la plus classique destinée à augmenter la longueur du chemin optique où l'absorption peut avoir lieu, consiste à utiliser une cellule multi-passage dans laquelle le faisceau collimaté de la source fait plusieurs allers et retours entre deux ou plusieurs miroirs. Une telle méthode permet d'atteindre une longueur d'absorption comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de mètres. Lors de chaque réflexion sur un des miroirs, le faisceau collimaté subit des pertes d'autant plus importantes que le coefficient de réflexion des miroirs est inférieur à l'unité. Cela se traduit par une diminution de l'intensité du faisceau arrivant sur le détecteur. Alors que le signal d'absorption dû aux molécules présentes sur le trajet optique augmente avec la longueur du trajet, l'intensité lumineuse arrivant sur le détecteur décroît en fonction du nombre de réflexions. On conçoit alors qu'il existe, pour une intensité lumineuse de la source et pour des miroirs donnés, une longueur optimale pour le trajet d'absorption.

Le rayonnement électromagnétique est constitué de photons dont l'énergie est proportionnelle à la fréquence :

$$E = h \cdot n = h \cdot v / l$$

où :

$E$  se mesure en joules (J)

$h$  est la constante de Planck =  $6,63 \cdot 10^{-34}$  J•

$n$  est l'indice de réfraction ( $n = 1$  pour le vide, 1,0023 pour l'air et 1,33 pour l'eau par exemple)

$c$  est la vitesse de la lumière dans le vide ( $2,998 \cdot 10^8$  m•s<sup>-1</sup>)

Suivant le niveau d'énergie et donc de la longueur d'onde de ces photons émis, les molécules vont tourner sur elles-mêmes, les atomes vibrer les uns par rapport aux autres, les électrons passer d'une orbitale moléculaire à une autre, etc.

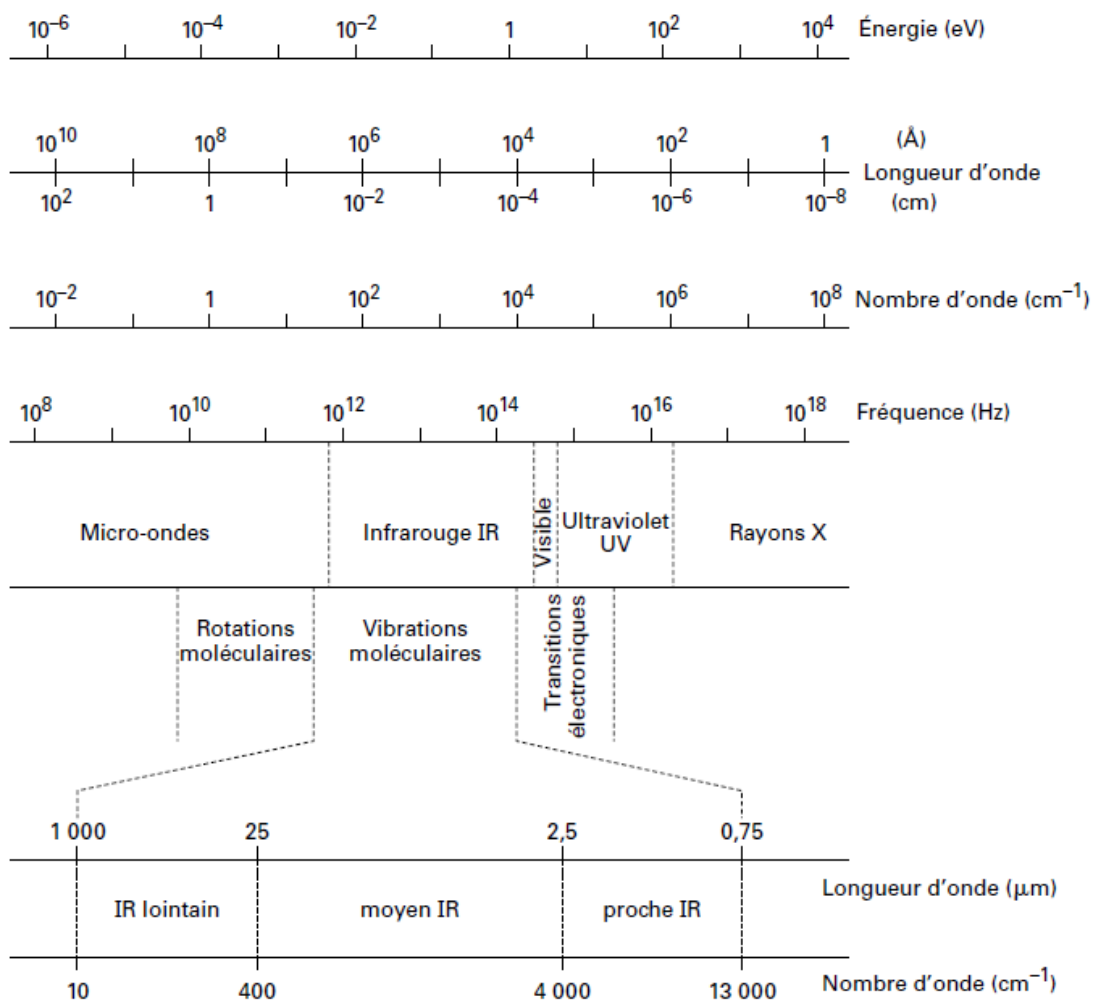


Tableau 17 : Tableau de correspondance entre longueurs d'onde et énergie des photons émis et domaines spectraux usuels

Quand une molécule de gaz absorbe un photon d'énergie  $h\nu$ , celle-ci passe de son état énergétique fondamental  $E_0$  à un état excité d'énergie  $E_1$  telle que :

$$E_1 - E_0 = h\nu$$

avec

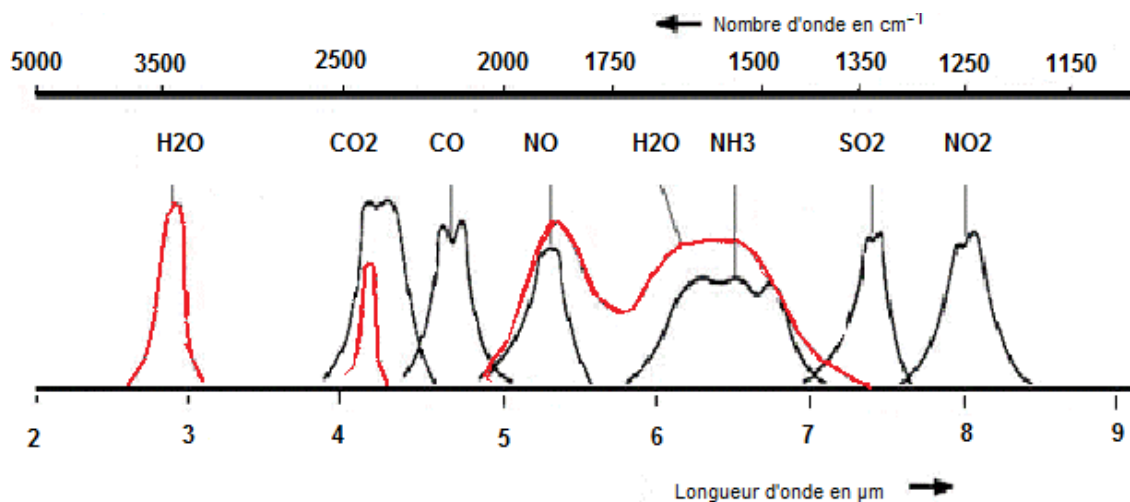
- $h$  : constante de Planck
- $\nu$  : fréquence.

La molécule excitée peut ensuite perdre cette énergie et retourner à son état fondamental par les chemins suivants :

- réémission d'un photon : c'est la désexcitation radiative ;
- initiation d'une réaction chimique : c'est la photochimie ;
- transmission de son énergie à une autre molécule qui passe alors dans un état excité : c'est le transfert d'énergie intersystème ;
- rencontre d'une autre molécule de gaz et transfert de son énergie en énergie cinétique, d'où un échauffement.

### ➤ Absorption du rayonnement IR.

Certaines molécules hétéro-atomiques telles que : CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO, H<sub>2</sub>O, HCl, NH<sub>3</sub>, COV et les hydrocarbures, etc. absorbent le rayonnement infrarouge à des longueurs d'ondes bien précises<sup>24</sup>. Le rayonnement IR présente des niveaux d'énergie suffisants pour modifier le niveau d'énergie de rotation et de vibration des molécules, mais insuffisant pour affecter l'énergie associée au mouvement des électrons. Le comportement de la molécule soumise au rayonnement n'est donc pas modifié et l'analyse est non destructive. Les molécules sans moment dipolaire, par exemple N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ne peuvent en revanche être analysées par cette technique.



Il existe deux grandes familles d'appareils:

- Les appareils **non dispersifs** utilisent la totalité du spectre émis par la source.
- Les appareils **dispersifs** balayent longueur d'onde par longueur d'onde l'étendue d'un domaine fixé. La dispersion est obtenue au moyen de prismes ou de réseaux. Il faut encore distinguer deux grandes technologies dites "dispersives", c'est-à-dire celles qui balayent l'ensemble du spectre (infrarouge ou proche infrarouge).
  - La première dite "**classique**" utilise un système de filtres ou de prismes qui décompose la lumière avant d'être envoyé sur l'échantillon.
  - La seconde, spectrométrie à **transformée de Fourier (FTIR)**, utilise un interféromètre (type Michelson ou autre). Un FT-IR offre une meilleure résolution ou du moins cette résolution est-elle plus homogène sur l'ensemble du spectre couvert.

### ➤ Absorption IR non dispersive (IRND classique)

Le faisceau de référence traverse la cellule de référence remplie d'un gaz neutre où le rayonnement IR n'est donc pas absorbé. Le faisceau de mesure traverse la cellule de mesure où circule en continu l'effluent échantillonné : le rayonnement IR y est absorbé suivant la loi de Beer-Lambert. Les deux cellules sont identiques.

Les deux faisceaux arrivent sur le récepteur (ou les deux compartiments du récepteur) qui est constitué d'une cellule plus ou moins complexe selon les modèles, contenant le gaz à analyser. Les rayonnements IR résiduels des deux faisceaux sont donc absorbés tour à tour dans cette cellule, provoquant une augmentation de la température. Le rayonnement du faisceau de référence n'ayant pas été absorbé préalablement dans la cellule de référence, l'échauffement qu'il produit dans le détecteur est plus important que celui produit par le faisceau de mesure ; il y a donc apparition d'une différence de température.

<sup>24</sup> Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation : <http://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/analygaz.pdf>

Cette différence de température ou la différence de pression qu'elle entraîne est mesurée :

- grâce à une membrane souple qui joue le rôle de plaque de condensateur par rapport à une plaque fixe : la variation de capacité proportionnelle à la modulation de pression ce qui permet de mesurer la concentration de gaz recherchée,
- grâce à un micro-débitmètre : la différence de pression provoque un écoulement gazeux dont le mesurage permet d'aboutir à la concentration de gaz recherchée (variante insensible aux vibrations).

#### Description de la variante à chambres réceptrices en série

Les cellules de référence et de mesure et le détecteur capacitif ne sont pas modifiés. La source est unique d'où une bonne stabilité du zéro ; la séparation est obtenue grâce à un modulateur comme précédemment.

La modification provient de la disposition en série de deux chambres dans le récepteur. Leur action est la suivante : dans la première chambre peu profonde, le gaz n'absorbe que dans les zones centrales de ses bandes d'absorption tandis que dans la seconde chambre plus profonde, il absorbe l'énergie restante dans les flancs de ces bandes.

Cette disposition permet une meilleure sélectivité : il y a pré-absorption des composants interférents perturbateurs dans la première chambre et la lame semi-réfléchissante qui sépare les deux chambres permet de réduire leur influence lors de l'absorption dans la chambre postérieure.

L'utilisation d'une référence permet d'éviter les fluctuations de sortie de source qui peuvent affecter les données. Ces fluctuations ont des origines diverses, comme le vieillissement.

En fonction de l'intensité du pouvoir absorbant et de la composition du polluant à mesurer, les longueurs de cuve varient de quelques millimètres à 300 mm, avec si nécessaire, possibilité de trajets optiques de plusieurs mètres au moyen de cuves à réflexions multiples.

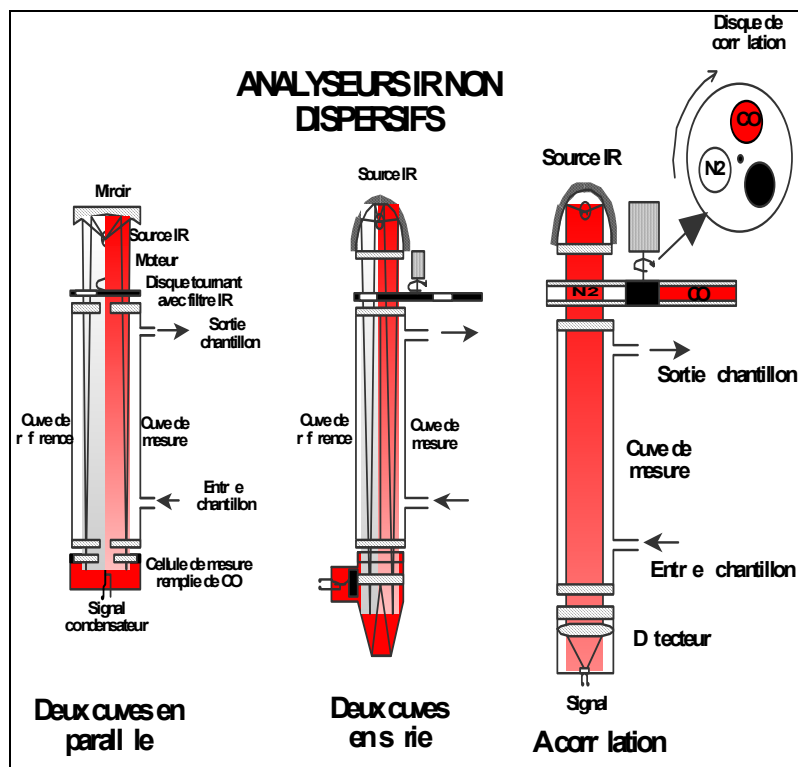


Figure 37 : Exemples d'analyseur à absorption infra-rouge



## Points forts

La méthode est non destructive, automatisable et facilement utilisable.

Elle s'adapte à différents domaines de concentration sous réserve de la validité de la loi de Beer-Lambert.

Il existe une gamme importante d'appareils robustes pour l'analyse en ligne relativement peu coûteux dont certains sont certifiés en tant qu'AMS (respect des critères fixés par l'EN 15267-3) ou SRM (cf. critères plus stricts des méthodes de référence automatiques).

La maintenance de ces appareils est peu importante si on prend la précaution de soigner le traitement des effluents avant le mesurage (élimination des poussières et de la vapeur d'eau).

Certains appareils utilisent une cuve de mesurage unique, alternativement parcourue par le gaz de référence neutre et le gaz à caractériser, de façon à corriger les dérives dans le temps qui pourraient provenir d'un vieillissement ou encrassement des cellules : un seul faisceau, une seule optique et donc une même altération de l'optique pour les deux faisceaux (séparation temporelle et non plus spatiale).

## Points sensibles

Cette méthode n'est pas totalement spécifique, puisque les composés qui absorbent à la même longueur d'onde (ou au voisinage) que le composé à mesurer vont interférer: c'est le cas en particulier de la vapeur d'eau dont le spectre d'absorption est très large dans l'IR, et des particules.

Différentes astuces permettent de pallier ces points faibles en améliorant la spécificité :

- interposition sur les faisceaux IR de filtres optiques interférentiels ou de filtres gazeux qui vont absorber totalement les longueurs d'onde pour lesquelles une interférence est redoutée,
- correction électronique de l'interférence : la concentration du composé interférent est mesurée puis utilisée pour corriger la valeur litigieuse.
- utilisation de la variante des chambres réceptrices en série,
- utilisation d'analyseurs à corrélation par filtres gazeux (CFGIR) ou à interféromètres (par exemple FTIR)

### ➤ **Absorption IR avec corrélation par filtres gazeux (CFG - IR ou UV)**

Les analyseurs à Corrélation par Filtre Gazeux (C. F. G.) utilisent un faisceau unique et une seule chambre optique (cf. figure précédente).

La séparation du faisceau en faisceaux de référence et de mesurage est ici temporelle. Ceux-ci sont produits alternativement grâce au disque de corrélation. Successivement s'intercalent dans le chemin optique du faisceau IR, la cellule contenant le gaz neutre N<sub>2</sub> qui n'absorbe pas le faisceau et permet l'obtention du faisceau de mesurage, la cellule saturée en gaz à mesurer (exemple : CO) qui transmet le faisceau de référence et la zone opaque au rayonnement IR qui permet d'obtenir le zéro électrique du détecteur.

La chambre optique de mesurage unique est une chambre à multi-réflexions de façon à disposer d'un faible encombrement et d'une sensibilité accrue.

L'échantillon circule dans cette chambre. Le faisceau de référence déjà presque totalement absorbé par la cellule de gaz à mesurer pur, ne subit pratiquement pas d'absorption supplémentaire lors de la traversée de la chambre. Par contre le faisceau de mesurage intact après la traversée de la cellule de N<sub>2</sub> est absorbé uniquement dans la chambre de mesurage. On diminue ainsi les interférences provoquées par les autres gaz qui absorbent également dans les deux cas.


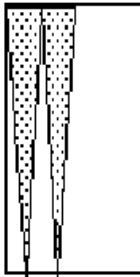
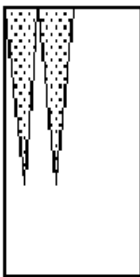
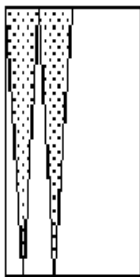
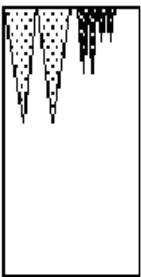
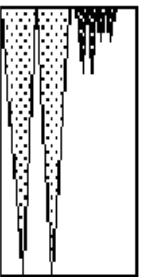
Le détecteur IR est constitué d'une cellule photoconductrice sensible à l'énergie du rayonnement IR, qui la transforme en un signal modulé, à la même fréquence que la roue de corrélation. Ce signal différentiel est ensuite converti en concentration du gaz à mesurer de l'échantillon par un microprocesseur. La synchronisation entre la roue de corrélation et l'acquisition du signal par le microprocesseur est rendue possible grâce à un disque modulateur associé au disque de corrélation. La position du modulateur est détectée grâce à une fourche optique.

### Représentation schématique des absorptions (le CO est pris comme exemple) :

On peut figurer le signal du détecteur sous la forme d'un rectangle de surface 100, contenant des zones d'absorption du CO et des interférents éventuels. Par conventions :

- la surface vaut 100 quand la cellule de mesurage ne contient que de l'azote et que l'on se trouve sur la position zéro ou gaz neutre
- l'absorption sur les bandes du CO est totale et constante quand on est sur la position de référence CO, et ceci, quelle que soit la concentration du CO dans la cellule de mesurage :
- les interférents possédant des bandes d'absorption dans la bande passante du filtre interférentiel provoquent une absorption supplémentaire.

### Absorption IR du CO

Air "zéro"		Etalon de CO sans interférent		Air avec CO et interférents	
<b>Zone vide ou N2</b>	<b>Référence CO</b>	<b>Zone vide ou N2</b>	<b>Référence CO</b>	<b>Zone vide ou N2</b>	<b>Référence CO</b>
					
<b><math>I_m=100</math></b>	<b><math>I_r=100-Stot</math></b>	<b><math>I_m=100 - S_{\text{étal}}</math></b>	<b><math>I_r=100-Stot</math></b>	<b><math>I_m=100 - S_{\text{échant}}</math></b>	<b><math>I_r=100-Stot</math></b>

### Points forts

La méthode C F G. présente les mêmes points forts que la méthode IRND classique et quelques points forts propres :

- un seul faisceau, une seule optique et donc une même altération de l'optique pour les deux faisceaux (séparation temporelle et non plus spatiale),
- méthode plus simple donc plus fiable,
- chambre multi-réflexion, chemin optique long et donc sensibilité accrue dans un volume faible,
- moindre sensibilité aux chocs et vibrations (optique simplifiée),
- technique multigaz très répandue (nombreux AMS certifiés).

## ➤ Absorption infrarouge à Transformée de Fourier

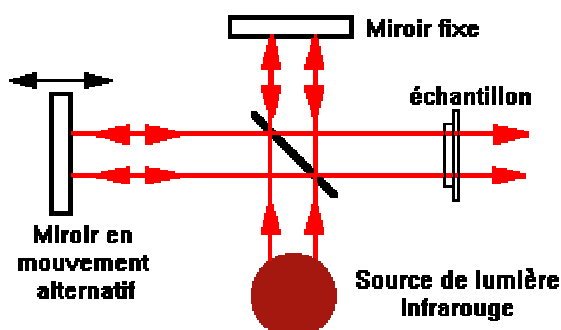
Un spectromètre IR à **transformée de Fourier (IRTF)** est composé des éléments suivants :

- une source
- un interféromètre de Michelson
- l'échantillon
- un détecteur

L'interféromètre comprend un diviseur de faisceau (ou séparatrice), un miroir fixe et un miroir mobile.

La lumière infrarouge (IR) émise par la source est dirigée vers le diviseur de faisceau qui comme son nom l'indique divise le faisceau de lumière en 2 parties égales de même énergie (le diviseur est un miroir semi-transparent). La première moitié du faisceau passe à travers le diviseur en direction du miroir mobile, l'autre moitié est réfléchiée sur le diviseur en direction du miroir fixe situé à une distance fixe du diviseur.

### Schéma de principe d'un FTIR



Les deux faisceaux sont réfléchis à la surface des deux miroirs et se recombinaient sur le diviseur créant alors des interférences constructives ou destructives suivant la position du miroir mobile par rapport au miroir fixe. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. L'énergie qui atteint le détecteur est donc la somme d'énergie des deux faisceaux. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme. Cet interférogramme est ensuite traité par Transformée de Fourier. C'est un processus mathématique permettant de décomposer un signal complexe, fonction du temps mais pas forcément périodique, en une somme de signaux simples de fréquences connues donc périodiques.

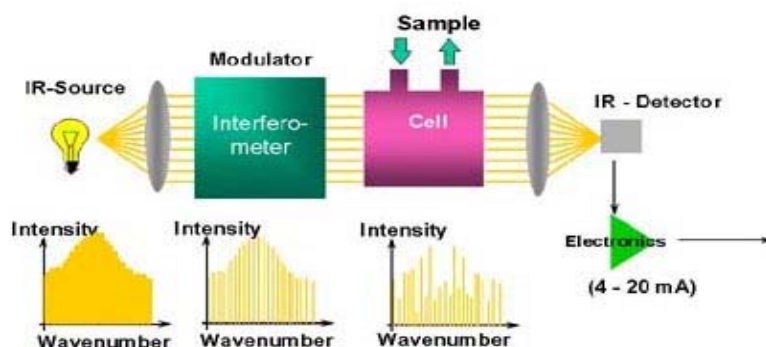


Figure 38 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

Contrairement aux appareils à balayage à double faisceau, où le spectre de l'échantillon est obtenu directement par différence entre les 2 trajets optiques (échantillon et milieu ambiant), en IRTF il est nécessaire de soustraire le spectre du milieu ambiant (*background*).

### Points forts

Ce type d'appareil très répandu dans la recherche académique est aujourd'hui très largement choisi dans l'industrie grâce aux progrès réalisés dans le domaine de l'optique et des traitements informatiques. Cette technique dont le coût devient compétitif par rapport aux GFC IR permet en effet de mesurer simultanément de nombreux composés classiques en balayant un domaine spectral très conséquent en quelques secondes : NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, HF, CH<sub>4</sub>, COT, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, etc. et de nombreux COV spécifiques présents dans les annexes de l'arrêté du 02 février 1998,

Réalise des mesurages sur gaz humide grâce à sa ligne chauffée et son filtre en tête de sonde de prélèvement. La taille des FTIR s'est considérablement réduite.

### Points sensibles

L'analyse d'une matrice de gaz spécifique demande à ce que soit connue sa composition de façon à pouvoir utiliser la bibliothèque des spectres de ces composés pour la gestion des interférences croisées. Toute matrice particulière demande à établir une configuration de traitement des données demandant de bonnes connaissances en spectrométrie pour réaliser un choix pertinent de longueurs d'ondes où les interférences mutuelles sont minimisées.



Figure 39 : Vue des appareils extractifs MIR FT d'Environnement SA , du GASMET DX 4000 portable ou de l'appareil in-situ CX 4000

### ➤ Absorption dans le visible et l'ultraviolet.

Sur le plan du principe et sur le plan de sa réalisation, cette méthode est très voisine de l'absorption IR : sous l'action d'un faisceau UV certaines molécules subissent des vibrations et/ou des transitions électroniques qui conduisent à des spectres d'absorption UV<sup>25</sup>.

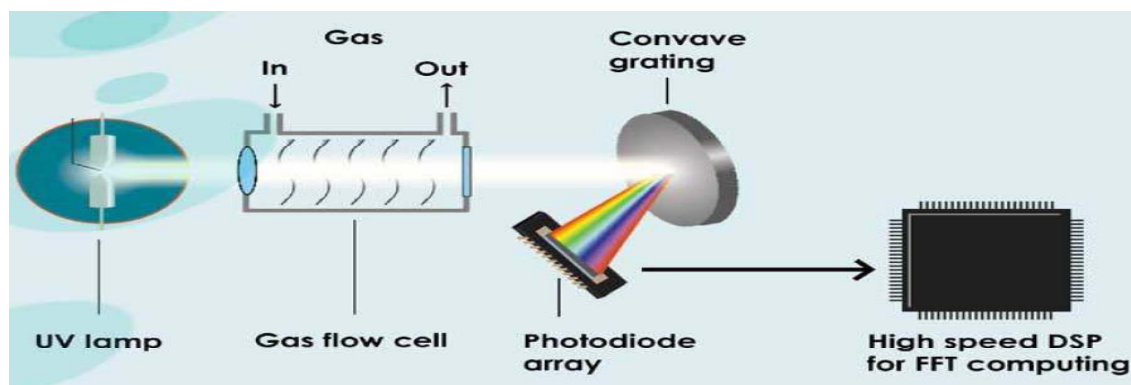


Figure 40 : Schéma de principe d'absorption UV

#### Points forts

La vapeur d'eau et le CO<sub>2</sub> n'interfèrent pas dans l'UV, ce qui permet une meilleure spécificité pour le mesurage de SO<sub>2</sub> et NO.

#### Points faibles

Cette méthode n'est pas totalement spécifique, puisque les composés qui absorbent à la même longueur d'onde (ou au voisinage) que le composé à mesurer vont interférer.

### ➤ Spectrométrie Laser (LAS)

C'est une technologie spectroscopique qui utilise une source laser pour sonder un échantillon. Par variation de paramètres internes, on balaie une plage spectrale pour qualifier et quantifier un échantillon.

Cette technologie a un point faible dans la mesure où la moindre variation de la puissance de la source peut détériorer la sensibilité de la technique. La limite de détection de la méthode est insuffisante. C'est la raison pour laquelle diverses améliorations ont été apportées à la technique qui ont donné naissance aux techniques dont les plus dignes d'intérêt sont les techniques : QCLAS, TDLAS, CRDS et OFCEAS.

### ➤ Quantum Cascade Laser Absorption Spectrometer (QCLAS) avec détection photo-acoustique

Si l'on éclaire un gaz avec un rayonnement optique (à la longueur d'onde d'absorption de ce gaz) et que l'on module le rayonnement, il y a échauffement modulé du gaz puis un retour à un état stable s'accompagnant d'un signal acoustique (cellule résonnante de Helmholtz) qu'un microphone détecte. L'amplitude du signal photo-acoustique est proportionnelle à la puissance du rayonnement d'excitation et au coefficient d'absorption du gaz.

<sup>25</sup> Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation <http://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/analygaz.pdf>

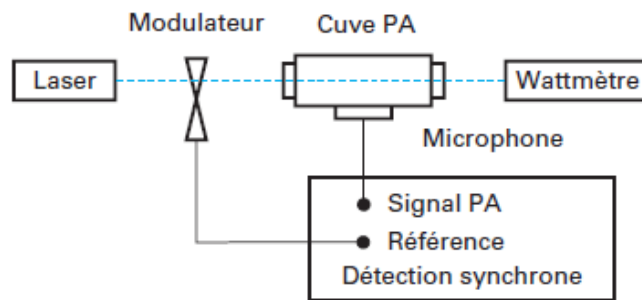


Figure 41 Principe général de la détection PA des gaz avec laser  
(Schéma Techniques de l'ingénieur)

### Points forts et points sensibles

La technique photoacoustique est facile à mettre en œuvre, très bien adaptée à la détection des faibles absorptions donc des traces de gaz. De plus, cette technique possède une grande dynamique : 5 à 6 décades.

La limite de détection du QCNOSE distribué en France par Ecomesure, travaillant dans l'infrarouge moyen va de 1 ppb à 0,1 ppm, selon la qualité des microphones, avec une dynamique de mesure de 5 décades, jusqu'au pourcent, et un temps de réponse inférieur à 1 s.

Le QCLAS, plus volumineux et plus onéreux que le premier analyseur, réalise ses mesurages par spectrométrie à absorption directe via un laser à cascades quantiques pour l'émission dans l'infrarouge moyen. « Le choix du spectre compris entre 4 et 12  $\mu\text{m}$  permet de disposer d'une forte absorption et d'une présence faible d'interférents (eau, méthane...) comparées au proche infrarouge. Les dernières générations d'appareils travaillent désormais à température quasi ambiante avec des lasers à cascades quantiques qui affichent une certaine accordabilité, une sélectivité très élevée. Le QCLAS réalise lui aussi des mesurages différentiels dans des cellules dites multi-usages, équipés de deux miroirs pour obtenir un chemin optique étendu (jusqu'à 100 m. L'étendue de mesure est de 0,5 (version monogaz) ou de 1 (version multigaz) à 20 000 ppb avec une sensibilité d'environ 100 ppt. L'appareil est surtout destiné aux applications air ambiant.

LumaSense Technologies commercialise un analyseur photoacoustique 1412i qui peut mesurer sélectivement la concentration de 5 composants et de vapeur d'eau dans un échantillon d'air. Une matrice d'interférence permet la correction des interférences mutuelles.

### ➤ Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)

Les analyseurs classiques sont limités par l'utilisation de lumière blanche et de filtres. La puissance disponible pour une longueur d'onde donnée est relativement faible.

Avec la TDLAS, il n'est plus question de sources lumineuses ni de filtres. Un matériau (comme le silicium) émet de la lumière à une longueur d'onde quasi figée. La largeur de bande se situe aux alentours de  $10^{-4}$  cm. Les interférences avec d'autres gaz sont très limitées.

Les diodes laser sont certainement les plus utilisées des lasers accordables. Elles ont en effet l'avantage de couvrir quasiment tout le spectre optique, depuis le proche ultraviolet jusqu'à l'infrarouge moyen. Pour un matériau donné, la bande spectrale du gain est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres dans l'infrarouge proche et jusqu'à plusieurs micromètres dans l'infrarouge moyen (laser à cascade quantique).

Il existe de multiples méthodes pour accorder en longueur d'onde les diodes laser.

L'accordabilité d'une diode laser peut être obtenue en modifiant son courant ou sa température.

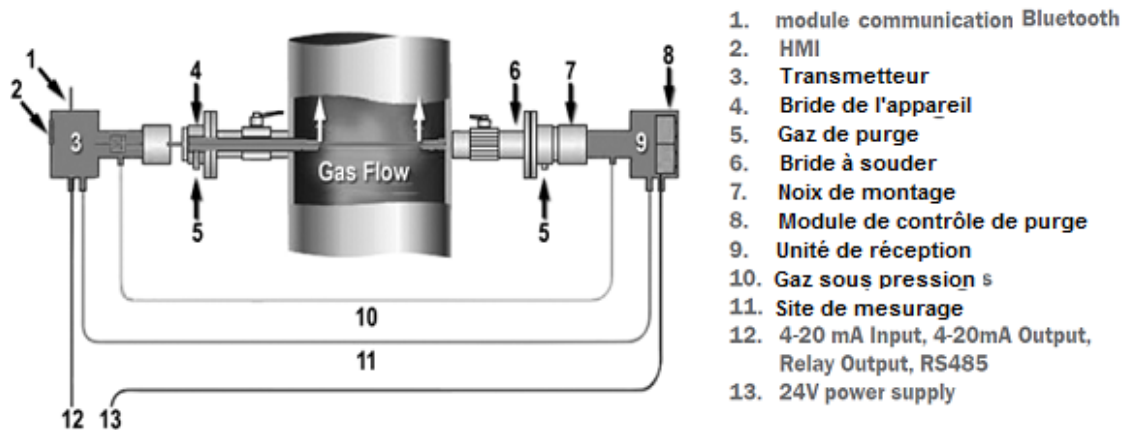


Figure 42 : Schéma du LGA-4000 Process Laser Gas Analysis System (figure Teledyne)

#### Points forts :

- Contrairement à un NDIR qui travaille sur des largeurs de bande de quelques centimètres à une dizaine de centimètres ou plusieurs gaz peuvent absorber sur cette largeur de bande avec des chevauchements possibles et où il est nécessaire parfois de sécher l'échantillon.
- Pas d'interférence
- Pas de traitement de gaz pour la version in-situ
- Pas d'influence de température
- Temps de réponse court (2 à 10 sec)
- Nombreux gaz mesurables : HCl, HF, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, HCN, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>I, CH<sub>3</sub>OH...

#### Points sensibles

L'émission de la diode laser reste souvent multi mode avec plusieurs pics séparés de quelques fractions de nanomètre.

Neo Monitors utilise la spectroscopie de modulation (WMS) : une modulation à haute fréquence de la fréquence laser est appliquée et superposée à la rampe de courant. En utilisant un amplificateur à verrouillage, des composantes harmoniques peuvent être sélectionnées pour le mesurage. L'analyseur détecte le signal de second harmonique, qui n'est pas affecté par les modulations mineures de sortie du laser.

#### ➤ Spectroscopie d'absorption Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)

La spectroscopie infrarouge traditionnelle comme celle à transformée de Fourier (FTIR) met en œuvre une cuve de mesurage avec des miroirs réfléchissants afin d'augmenter la longueur du trajet optique (la distance traversée par le faisceau infrarouge dans l'échantillon) jusqu'à quelques dizaines de mètres. Comme le trajet optique intervient d'une manière proportionnelle dans la sensibilité des mesurages, celle de la spectroscopie FTIR est donc limitée. C'est l'un des points forts, une sensibilité très élevée, de la spectroscopie d'absorption Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS). Des miroirs hautement réfléchissants permettent d'emprisonner un faisceau lumineux dans la cuve, lumière qui se met à résonner (on parle dans ce cas de cavité optique). Si l'on injecte une impulsion laser dans la cuve, il faudra alors 10 000 trajets pour atteindre une extinction totale de l'impulsion lumineuse.

Les chemins optiques ainsi obtenus avec une cavité étendue sont multipliés par un facteur d'ordre 1 000 comparés à ceux d'une spectroscopie traditionnelle, d'où une sensibilité augmentée d'autant. Si la cuve n'est plus sous vide et contient des molécules d'un gaz absorbant à une longueur d'onde de résonance, une absorption vient s'ajouter à la décroissance naturelle de la cavité optique, ce qui accélère son temps de déclin (temps de ring down)<sup>26</sup>.

#### Points forts

- Technique très sensible car grande réflectivité des miroirs ( $R > 0.999$ ) permet d'obtenir des trajets optiques très longs
- Bonne résolution temporelle et spatiale
- Permet de s'affranchir des fluctuations de la source

#### Point sensible

Pas de retour d'expérience car technique surtout utilisée dans le domaine des mesurages à l'air ambiant.

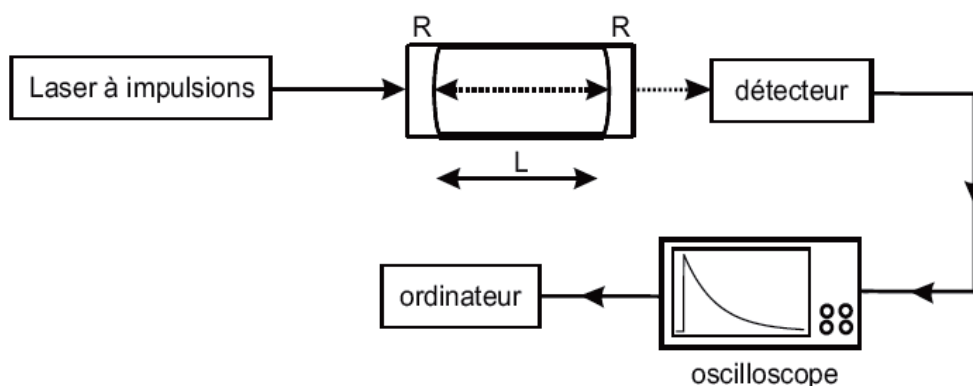


Figure 43 : Dispositif CRDS avec un laser à impulsions.

R coefficient de réflexion des miroirs de la cavité de haute finesse de longueur L.

#### ➤ Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (OFCEAS)

L'**OFCEAS** utilise le principe de la cavité étendue ce qui permet au système une analyse sur de longs trajets optiques (1 km à 10 km) et donc des limites de détection très basses. La source laser est une source laser continue (non pulsée) ce qui confère au système une grande stabilité. Enfin, la grande originalité de la technologie OFCEAS est son principe de « feedback » : une partie du rayonnement émis est renvoyée de la cavité vers le laser. Ce renvoi permet d'accorder le laser et la cuve et de créer un phénomène de résonance. La conséquence immédiate de ce phénomène est l'émission de longueurs d'onde d'intensité particulièrement forte et de largeur spectrale très fine<sup>27</sup>.

#### Points forts

- Obtention d'un mesurage avec une très haute résolution spectrale.
- L'échantillonnage des gaz étant réalisé par une sonde basse pression qui véhicule l'échantillon du point de prélèvement à l'analyseur sans risque d'absorption/désorption des composés, sans aucun risque de condensation, ni besoin de le véhiculer via une ligne chauffée. L'intégrité de l'échantillon est ainsi assurée. Le très faible débit d'aspiration permet d'avoir de très faibles temps de réponse et un minimum d'encrassement du système.

<sup>26</sup> Spectroscopie : laser et cuve s'accordent parfaitement. <http://www.mesures.com/archives/829-Spectroscopie-AP2E.pdf>

<sup>27</sup> [http://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/mesure-thematique\\_6345/deux-innovations-dopent-la-mesure-en-continu-des-polluants-a-l-emission-article\\_6887/consulté\\_04/04/12](http://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/mesure-thematique_6345/deux-innovations-dopent-la-mesure-en-continu-des-polluants-a-l-emission-article_6887/consulté_04/04/12)



- L'analyseur devrait présenter des dérives de zéro et de sensibilité très faibles, une limite de détection basse (ppb), une maintenance réduite (10 ans de durée de vie des sources laser infra rouge), une grande robustesse avec des coûts d'exploitation réduits.

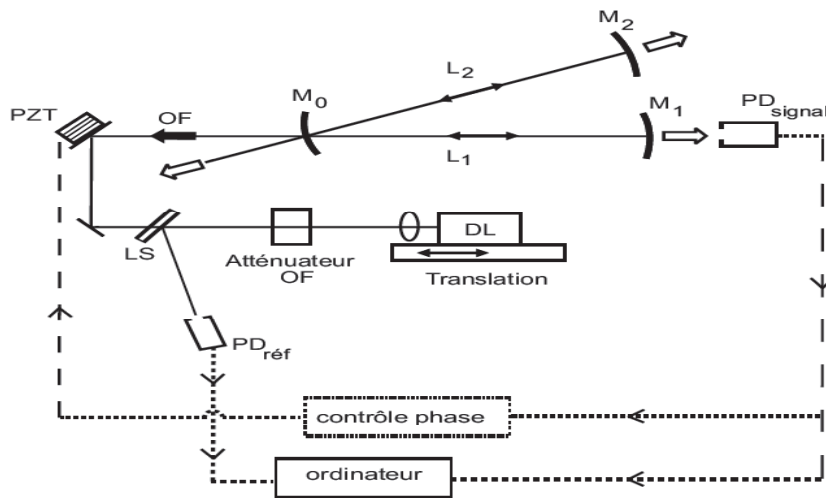


Figure 44 : Schéma expérimental pour l'OF-CEAS. Deux photodiodes sont utilisées (doc AP2e)

➤ **Spectrométrie interférentielle à modulation sélective (SIMS)**

Les structures fines des bandes d'absorption IR ou UV sont caractérisées séparées par un écart de longueur d'onde quasi constant. Il est donc possible, moyennant un dispositif optique adéquat, de créer des franges d'interférence optique entre ces raies.

Une telle méthode est pratiquement totalement spécifique, car chaque composé est repéré d'une part, par la longueur d'onde de la bande d'absorption, d'autre part, par l'écart entre raies dans une même bande.

Ce principe se prête à la réalisation d'analyseurs multipolluants (SO<sub>2</sub>, NO, HCl...).

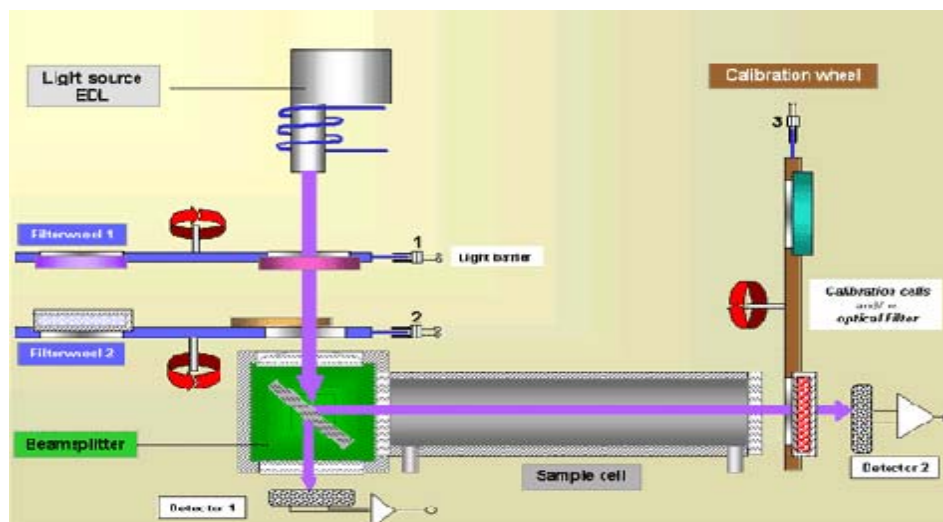
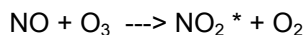


Figure 45 : Principe de mesure de la spectrométrie interférentielle à modulation sélective (SIMS)

## ➤ Chimiluminescence

La chimiluminescence est une émission lumineuse résultant d'une réaction chimique en présence d'ozone :



La molécule de  $\text{NO}_2^*$  est excitée

retour à l'état fondamental par émission d'un photon :

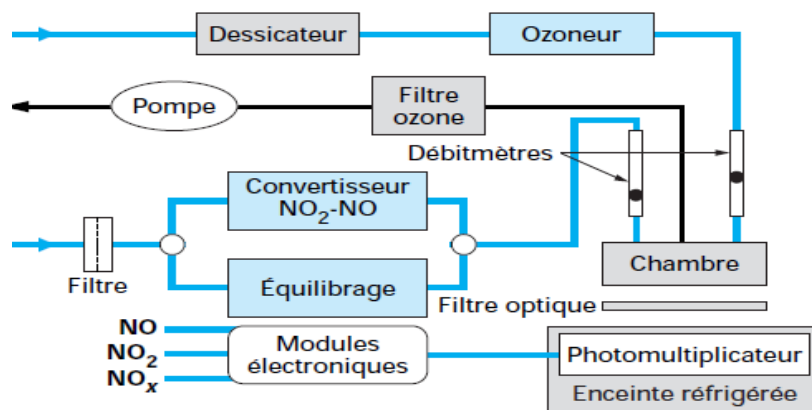
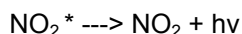


Figure 46 : Mesurage des oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) par chimiluminescence à l'ozone

Notons que l'air à analyser est prélevé à débit constant, et introduit dans la chambre de réaction où il est mis en présence d'ozone. L'intensité de la lumière émise est proportionnelle à la quantité de NO et est recueillie par un photomultiplicateur d'électrons. Le mesurage est effectué en deux temps sur deux échantillons différents. Un premier échantillon est introduit directement et permet de connaître la teneur en NO, un second échantillon est d'abord traité à haute température dans un four à quartz ce qui permet de convertir le  $\text{NO}_2$  atmosphérique en NO avant introduction dans la chambre de réaction. On obtient alors la teneur totale en  $\text{NO}_x$  et, par différence entre les deux mesures on déduit celle en  $\text{NO}_2$ .

### Points forts

Il s'agit de la méthode de référence à l'air ambiant et à l'émission. Elle est décrite dans la norme européenne EN 14792.

Cette méthode peut être très sensible, et convient pour mesurer aussi bien des concentrations très faibles ou très fortes. Elle est par ailleurs très spécifique au NO, les autres espèces susceptibles d'interférer par une réaction de chimiluminescence avec l'ozone e' tant peu nombreuses dans les effluents gazeux d'unités de combustion.

### Points sensibles

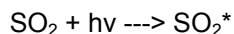
- le rendement du four de conversion  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$  doit être contrôlé (grâce à l'injection d'un gaz étalon ou par la méthode de la titration en phase gazeuse),
- la puissance du générateur d'ozone doit être suffisante pour assurer l'oxydation des molécules de NO. Vérifier le débit d'air entrant ou alimenter en  $\text{O}_2$  pur. Vérifier l'équivalence des débits et pressions des circuits NO et  $\text{NO}_x$ .

## ➤ Fluorescence UV.

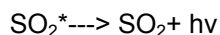
Cette méthode est surtout utilisée pour le dosage de  $\text{SO}_2$ , qui, sous l'action d'un rayonnement UV intense, est excité et se désactive très rapidement en émettant un rayonnement UV de longueur d'onde supérieure à celle du rayonnement d'excitation.

La fluorescence UV est le nom donné à un phénomène général d'émission d'énergie lumineuse qui se produit lorsqu'une molécule préalablement excitée par un rayonnement UV, réémet, lors d'un mécanisme secondaire, une radiation bien caractéristique en retombant à son état initial.

La molécule de SO<sub>2</sub> en particulier présente cette propriété de fluorescence UV. Le phénomène de fluorescence UV sous-entend qu'il y ait eu au préalable absorption UV par excitation de la molécule sous l'énergie  $h\nu$  du rayonnement UV de la source, ce qui se traduit par la réaction suivante :



Puis lors du phénomène secondaire de fluorescence UV la molécule excitée SO<sub>2</sub>\* dissipe, en revenant à son état initial, une énergie  $h\nu$  par émission d'un rayonnement électromagnétique :



Le principe d'un appareil de mesure automatique est donc le suivant :

- l'air à analyser est prélevé par l'intermédiaire d'une ligne d'échantillonnage et traverse un filtre d'entrée destiné à éviter l'encrassement du dispositif de mesure.
- L'échantillon d'air est ensuite filtré sélectivement afin d'éviter toute interférence.
- Un système de régulation permet de maintenir constante la pression.
- L'intensité du rayonnement de fluorescence UV est proportionnelle à la concentration de SO<sub>2</sub> selon la loi de Beer-Lambert.

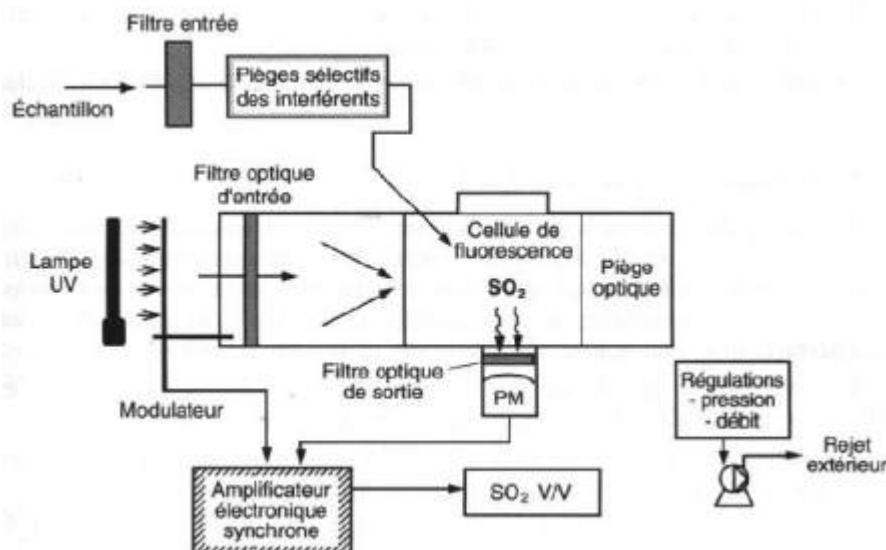


Figure 47 : Schéma de principe du mesurage par fluorescence UV

### Points forts

- Très bonne sensibilité : la méthode peut être utilisée après dilution ce qui permet de limiter les interférents que sont CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.
- Méthode de référence normalisée pour l'air ambiant : norme NF X 43-019
- Aucune interférence notable n'entache la détermination de SO<sub>2</sub>, sauf si la pression partielle d'O<sub>2</sub> varie fortement.
- En raison de sa très grande sensibilité et de sa dynamique limitée, cette méthode est utilisée après dilution pour les mesurages à l'émission. Ceci permet en même temps de limiter les effets de gaz comme CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O qui peuvent atténuer l'intensité de la fluorescence et donc interférer.

### Points sensibles

- attention au vieillissement de la lampe et aux salissures : les appareils de nouvelle génération ont un contrôle du flux émis par la lampe.

Il est préférable de calibrer l'instrument avec une concentration en O<sub>2</sub> voisine de celle de l'effluent à caractériser, le rendement de fluorescence dépendant du rapport N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

## ➤ Paramagnétisme

Parmi tous les gaz, seul l'oxygène a une forte sensibilité paramagnétique ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et 2 oxydes de chlore sont eux aussi paramagnétiques mais ont des concentrations 100 à 1000 fois plus faibles que celles d' $\text{O}_2$ ). Les autres ont une sensibilité diamagnétique.

Sous l'effet du champ les molécules paramagnétiques sont attirées dans la région où le champ magnétique est maximum. La force de courant est fonction de la concentration en oxygène.

L'effet physique est lui-même sélectif, les molécules paramagnétiques étant entraînées à contre-courant des molécules diamagnétiques.

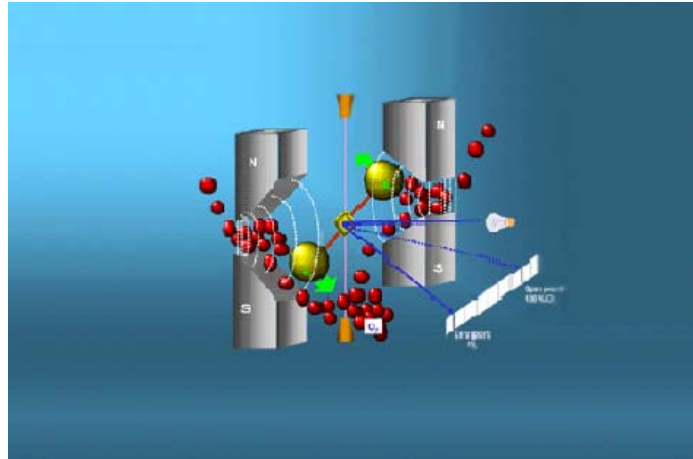
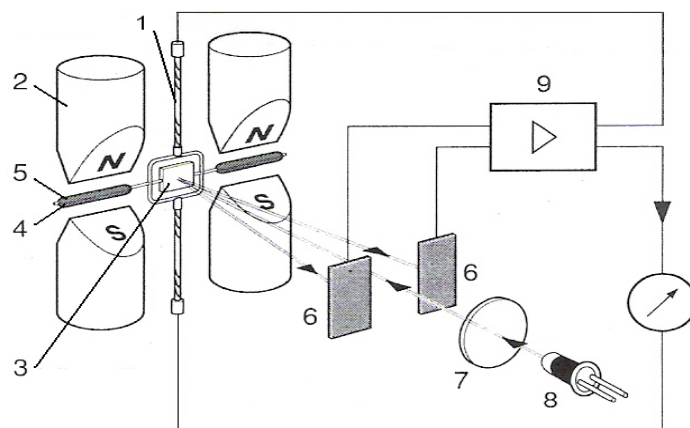


Figure 48 : principe de mesure paramagnétique



- |                            |  |
|----------------------------|--|
| 1 - Ruban de suspension    | 6 - Cellules photo-électriques au silicium |
| 2 - Pôles magnétiques      | 7 - Lentille biconvexe                     |
| 3 - Miroir                 | 8 - Diode infrarouge                       |
| 4 - Boucle de compensation | 9 - Amplification de régulation            |
| 5 - Corps creux            |  |

Dispositif magnétodynamique où les gaz échantillonnés sont soumis au champ magnétique d'un aimant et font subir à un balancier de très faible poids, suspendu par un ruban, un couple qu'il faudra compenser par le passage d'un courant qui sera fonction de la concentration en oxygène du mélange à analyser.

### Points forts

- Méthode de référence pour le mesurage de  $\text{O}_2$  : EN 14789,
- Matériel relativement peu coûteux et très robuste. Maintenance très réduite,
- Très bonnes caractéristiques métrologiques et incertitude de mesure très faible (<3%).

### ➤ **Sondes zircons**

Le principe est celui d'une pile à électrolyte solide. L'oxyde de zirconium, qui a la particularité d'être un bon conducteur des ions oxygène à des températures supérieures à 650°C, est recouverte d'électrodes de platine qui catalysent la transformation de l'oxygène en ions ; ces derniers peuvent migrer à travers l'électrolyte pour se combiner sur l'électrode opposée, ce qui se traduit par une différence de potentiel, fonction de la différence des teneurs en oxygène de part et d'autre de l'électrolyte.

#### Cellule standard

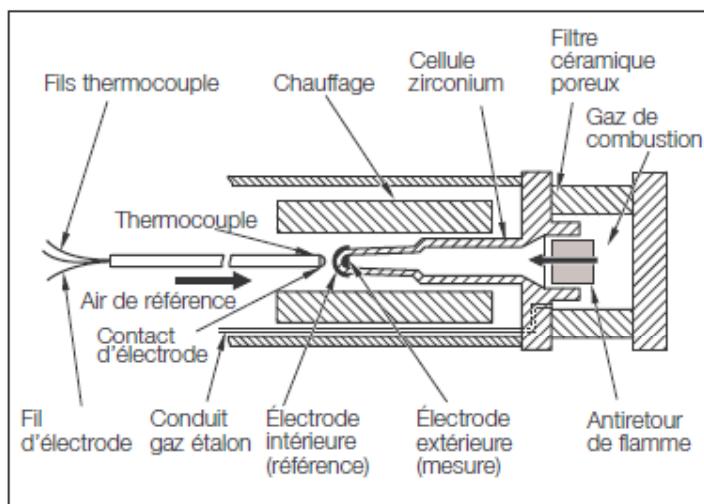


Figure 49 : Sonde d'oxygène au zirconium Type ZFG2

#### Points forts

- Le mesurage est très spécifique.
- Les sondes sont souvent installées directement dans le conduit de fumées.
- Le prix est modéré.

#### Point sensible

- il faut éviter d'utiliser cette technique en présence de gaz réducteurs, car ces derniers s'oxydent au niveau du capteur en consommant les ions  $O^{2-}$  l'oxygène, ce qui fausse les résultats de façon importante si CO et  $O_2$  sont du même ordre de grandeur.

### ➤ **Ionisation de flamme (FID) :**

Si l'on injecte des composés organiques dans une flamme air-hydrogène, on obtient des ions en nombre quasi proportionnel au nombre d'atomes de carbone présents dans l'échantillon. Dans le détecteur à ionisation on va pouvoir mesurer la concentration de ces ions en les recueillant sur une électrode placée au dessus de la flamme et en mesurant l'intensité du courant produit au moyen d'un électromètre.

Il faut noter que le coefficient de réponse de chaque carbone dépend du type de radical dans lequel il se trouve : alcane, alcool, cétone... Pour les hydrocarbures au sens strict qui ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène, le courant d'ionisation est proportionnel au nombre d'atomes de carbones passant dans la flamme.

Pour les molécules qui contiennent des atomes autres que C et H, comme les alcools, les cétones, les solvants chlorés, le courant d'ionisation est plus faible que celui que l'on obtiendrait pour une molécule d'hydrocarbures ayant le même nombre d'atomes de carbone. Il est même pratiquement nul pour des molécules comme  $CCl_4$ ,  $CO_2$ ....

On peut soit doser les "hydrocarbures totaux" si l'échantillon est directement envoyé dans le brûleur, soit les hydrocarbures "non-méthaniques", en utilisant une technique de séparation des hydrocarbures (en général méthane - autres hydrocarbures) à l'aide d'une cartouche de charbon actif, ou d'une colonne de chromatographie en phase gazeuse, ou encore par destruction sélective des hydrocarbures non-méthaniques à l'aide d'une colonne d'hopcalite chauffée à 260° C.

### Principe de mesurage

L'échantillon est amené dans une flamme hydrogène/air donnant lieu à une ionisation partielle des molécules organiques. Cet air passe entre deux électrodes ayant une différence de potentiel suffisante pour qu'un courant s'établisse entre elles lorsqu'il y a apparition d'ions dans la flamme.

Ce courant est proportionnel au nombre d'atomes de carbone contenu dans les molécules d'hydrocarbures.

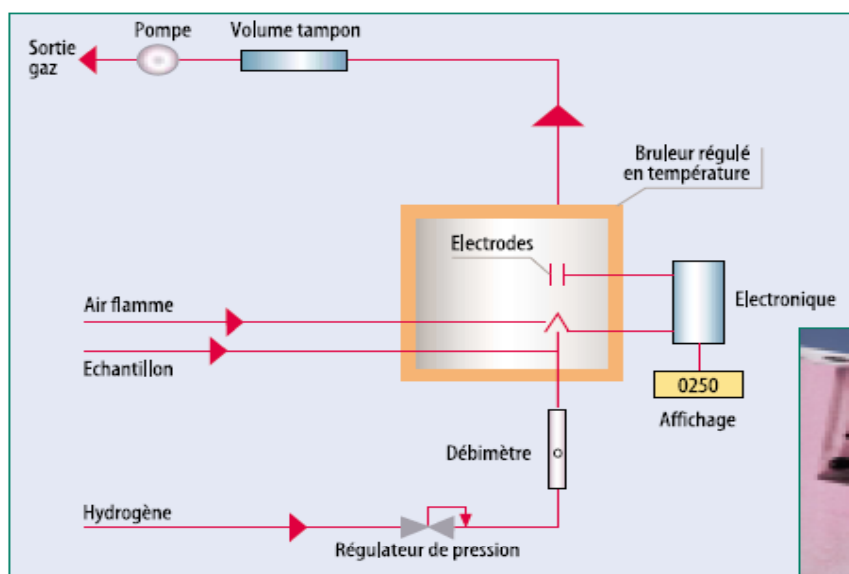


Figure 50 : Principe de mesurage FID

### **Points forts**

- bonne sensibilité et bonne linéarité,
- grande dynamique de la réponse,
- appareil simple et fiable dans sa configuration hydrocarbures totaux,
- méthode utilisée comme référence dans le monde entier notamment en Europe (NF EN 12619).

### **Points sensibles**

- la méthode ne donne qu'un indice,
- la géométrie du brûleur et ses réglages influant sur la mesure, il convient de vérifier la stabilité des débits et pressions d'air et d'hydrogène,
- l'appareil doit fonctionner avec une bouteille d'H<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>-He H<sub>2</sub> de qualité suffisante (sans hydrocarbures),
- l'appareil doit fonctionner avec une bouteille d'air de zéro H<sub>2</sub> de qualité suffisante, lorsque l'appareil n'est pas équipé d'un générateur,
- nécessité d'avoir un circuit d'échantillonnage chauffé à une température supérieure à 150°C,
- on peut avoir des difficultés à obtenir un air zéro et du H<sub>2</sub> de qualité suffisante (sans hydrocarbures),

- problèmes d'adsorption-désorption des lignes d'échantillonnage pour le dosage des hydrocarbures non méthaniques.

➤ **Photoionisation (PID)**

C'est le même principe que l'ionisation de flamme FID, mis à part qu'ici l'ionisation se fait par une lampe ultraviolette avec des photons d'énergie voisine de 10 eV.

Une lampe émet dans l'ultraviolet pour ioniser les gaz ciblés, principe de photo-ionisation des gaz. Cette opération entraîne d'un flux de courant électrique proportionnel à la concentration du contaminant. La quantité d'énergie nécessaire à la séparation d'un électron appartenant à une molécule spécifique est appelé potentiel d'ionisation. Dans le cadre de la détection d'une substance spécifique par un détecteur d'ionisation, l'énergie doit être plus importante que le potentiel d'ionisation ce qui permet d'assurer une sélectivité.

Principe de mesurage du PAS 2000

Le flux d'air chargé de particules traverse un tube en quartz. Une lampe UV Excimer est montée tout autour du tube. Cette lampe émet un rayonnement à 222 nm. Une diode au silicium mesure en continu l'intensité du rayonnement et contrôle la lampe UV en agissant sur sa fréquence d'excitation.

Les particules ionisées par le rayonnement UV sont ensuite piégées sur un filtre monté dans une cage de Faraday. Le courant électronique associé au courant ionique des particules est mesuré par un électromètre.

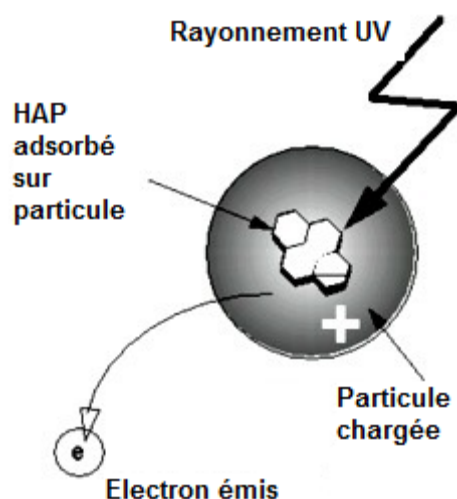


Figure 51 : Principe de mesurage du PAS 2000

Application au mesurage des HAP

Le capteur photoélectrique aérosol (PAS) fonctionne sur le principe de la photoionisation de HAP liés aux particules.

Utilisation d'une lampe Excimer, l'écoulement en aérosol est exposé à un rayonnement UV. La lampe Excimer offre une intensité élevée ; elle est une source à bande étroite de rayons UV. La longueur d'onde de la lumière est choisie de telle sorte que seuls les aérosols de HAP revêtues sont ionisés, tandis que les molécules de gaz et des aérosols non carbonés restent neutres.

Des particules d'aérosol ayant adsorbé des molécules de HAP à leur surface émettent des électrons qui sont ensuite enlevés lorsqu'un champ électrique est appliqué.

Les particules restantes chargées positivement sont collectées sur un filtre à l'intérieur d'un électromètre, où la charge est mesurée. Le courant électrique résultant établit un signal qui est proportionnel à la concentration totale des HAP liés aux particules. Aussi en faisant fonctionner la lampe Excimer dans un mode haché, le PAS 2000 peut éliminer le signal du bruit de fond.

L'analyseur de signaux est un mesurage de la concentration totale des HAP adsorbés sur les particules de carbone.

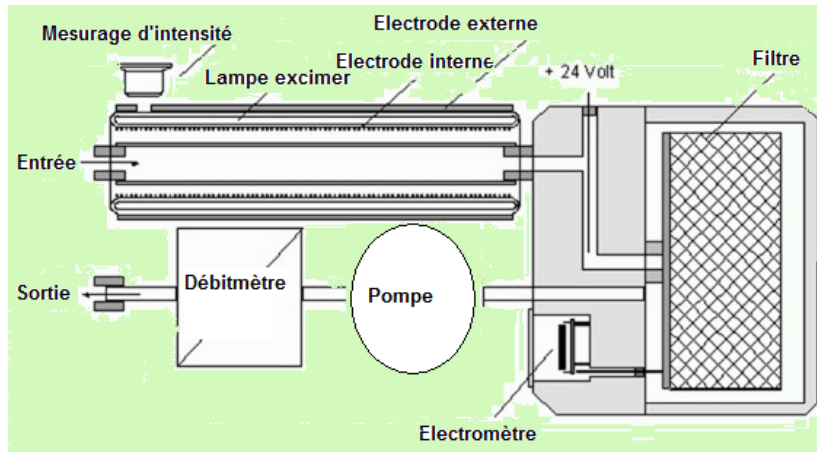


Figure 52 : capteur photoélectrique aérosol (PAS)

### ➤ **Spectrométrie d'Absorption Optique Différentielle (DOAS)**

La spectrométrie d'absorption optique différentielle, connue sous son acronyme anglais DOAS, fait partie des méthodes de mesure in situ.

Cette technique utilise les propriétés de certaines espèces chimiques telles que le radical  $\text{NO}_3$ , le radical hydroxyle  $\text{OH}$ , l'ozone, le dioxyde d'azote, le  $\text{SO}_2$ , le  $\text{Hg}$ , le  $\text{NO}$ , le benzène... à absorber une partie du rayonnement lumineux dans le proche ultraviolet et le visible.

Pour étudier correctement l'absorption des espèces gazeuses à partir des spectres d'atténuation, la composante à large bande, propre à la diffusion, est éliminée en travaillant sur un spectre différentiel. On peut alors n'étudier que les fines structures spectrales d'absorption, spécifiques à chaque molécule (section efficace différentielle d'absorption). En pratique comme les signatures de plusieurs molécules différentes vont généralement coexister dans le même domaine spectral, la séparation entre elles sera obtenue par une méthode séquentielle qui consiste à mesurer une à une chacune des molécules et à retrancher leur signature du spectre initial. Le procédé est réitéré jusqu'à élimination complète des interférences.

Cette méthode implique des moyens de calcul importants et repose sur un étalonnage absolu de l'analyseur en laboratoire. Il importe donc de contrôler *sur site* l'absence totale de dérive du spectromètre que l'on devra régler par comparaison à un spectre de référence.

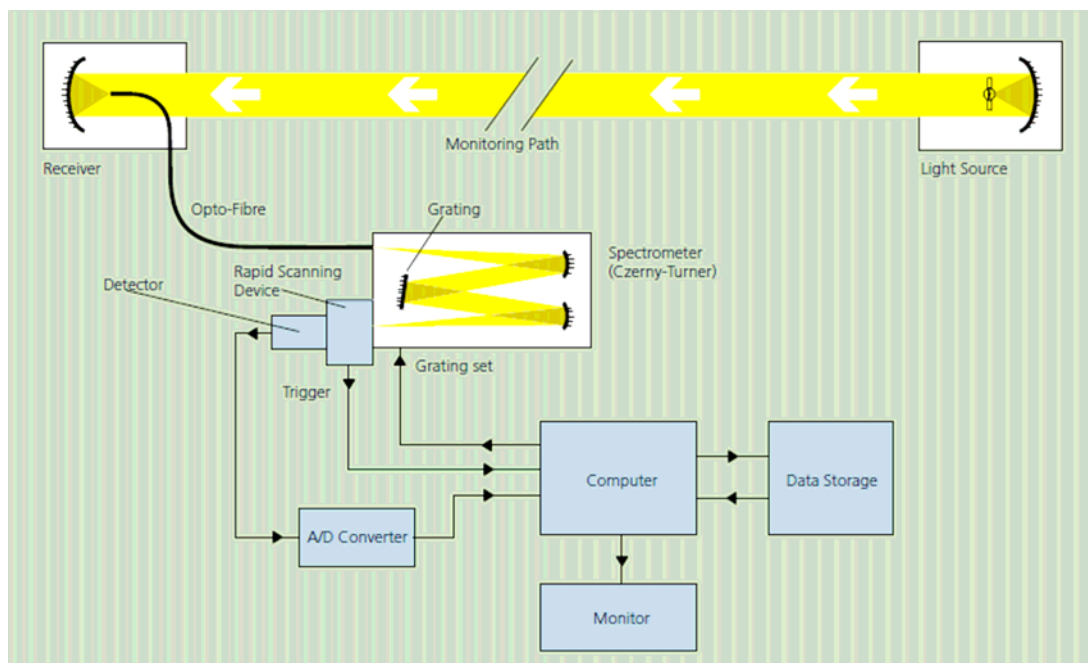


Figure 53 : Schéma de principe d'un DOAS (Schéma OPSIS)



## ➤ Cellules électrochimiques

### Principe général de fonctionnement

La détection électrochimique utilise le principe de la pile électrochimique. Le gaz cible se diffuse dans la cellule et est oxydé ou réduit à la surface d'une électrode de travail. L'énergie chimique de la réaction est convertie en énergie électrique qui est proportionnelle à la concentration du composé mesuré.

La taille, la géométrie, les composants et le dimensionnement des cellules électrochimiques sont variés et fonction de leur utilisation. Les cellules se composent généralement de 4 parties (cf. figure ci-dessous), chacune d'entre elle influant sur la *sélectivité* et la *sensibilité* finale du système:

- les électrodes : elles sont au nombre de 2 ou 3 (électrodes auxiliaire, de travail et éventuellement de référence) et sont généralement composées de métaux nobles dont l'objectif est d'assurer une réaction efficace avec le gaz à détecter
- la membrane : elle permet de couvrir les électrodes et de filtrer l'eau et/ou les particules ainsi que de prévenir des fuites éventuelles de l'électrolyte. Certains capteurs sont aussi dotés d'un capillaire. La porosité de la membrane et le dimensionnement du capillaire permettent de contrôler la quantité de gaz atteignant les électrodes et donc maintenir le fonctionnement de la cellule
- l'électrolyte : il permet de faciliter la réaction et de transporter la charge ionique entre les électrodes (typiquement un acide ou une solution saline)
- le filtre : son objectif est de filtrer les interférents en absorbant physiquement ou réagissant chimiquement avec certaines molécules de gaz interférentes. Il est communément constitué de charbon actif activé

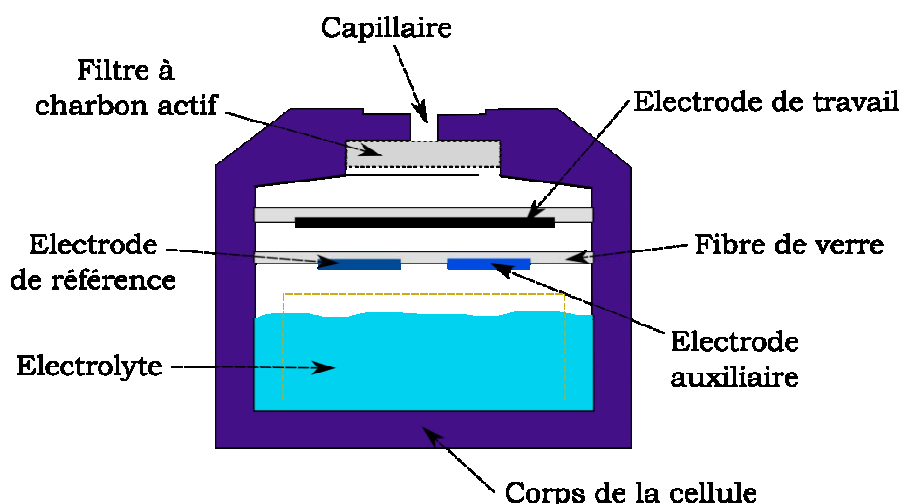


Figure 54 : Schéma de principe d'une cellule électrochimique

### **Avantages/inconvénients :**

- Sélectivité

Les gaz détectés par les cellules électrochimiques sont nombreux : CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCN, HCl, NH<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, etc. La sélectivité au gaz cible s'obtient par une optimisation électrochimique (choix des électrodes et de l'électrolyte) et/ou par l'intégration de filtres. La réponse n'est cependant pas toujours complètement sélective. Certains gaz interfèrent en engendrant une sous-estimation (ex : NO<sub>2</sub> sur cellule CO) ou une surestimation (ex : CO<sub>2</sub> sur cellule O<sub>2</sub>) de la concentration du gaz à détecter.

- Gammes de détection

Les gammes de détection sont variables et peuvent être larges en fonction des gaz et des applications : 0-5, 0-10, 0-20, 0-50, 0-100, 0-500, 0-1 000 ppm.

- Temps de réponse

Le temps de réponse est très variable d'un gaz à l'autre, de l'ordre de 10 secondes à quelques minutes.

- Durée de vie

Le contexte d'utilisation a une influence sur la durée de vie des cellules (gaz auxquels elles sont exposées, concentration totale à laquelle elles sont soumises durant leur vie, conditions environnementales). Dans un contexte industriel, la durée de vie des cellules est généralement de l'ordre de quelques mois à 24 mois.

**Précautions d'utilisation :**

- Une concentration minimale d'oxygène est nécessaire au bon fonctionnement des cellules électrochimiques (réaction d'oxydoréduction).
- L'inclusion d'électrolytes aqueux dans les cellules électrochimiques donne un produit sensible aux conditions environnementales (température et humidité).
- Une faible hygrométrie a pour conséquence un dessèchement de la cellule, la rendant ainsi inefficace (désensibilisation de la cellule).
- Des températures basses (< 0°C) peuvent inhiber l'efficacité de certains détecteurs, tandis que des températures hautes (> 30°C) peuvent générer des défauts (même lorsqu'une compensation en température existe).
- Une pression inférieure à la pression présente au moment du calibrage influe sur la réponse, avec une sous estimation de la concentration détectée (de quelques % à plusieurs dizaines de %).

## 7. LES MESURAGES DES REJETS DANS LES MILIEUX LIQUIDES

### 7.1 Définition de la chaîne de mesurage

La surveillance des rejets dans l'eau des installations classées constitue un élément essentiel de la prévention des pollutions. La crédibilité des résultats de surveillance réalisée par les exploitants, sous leur responsabilité, repose sur la performance de la chaîne de mesurage mise en place au sein de l'installation.

La chaîne de mesurage comprend, de manière générique :

- les opérations d'échantillonnage avec les dispositions et dispositifs associés ;
- la conservation des échantillons ;
- les analyses des échantillons ;
- l'exploitation des résultats.

Chaque étape (*Figure 55*) est primordiale et contribue à l'obtention de la qualité de mesure.

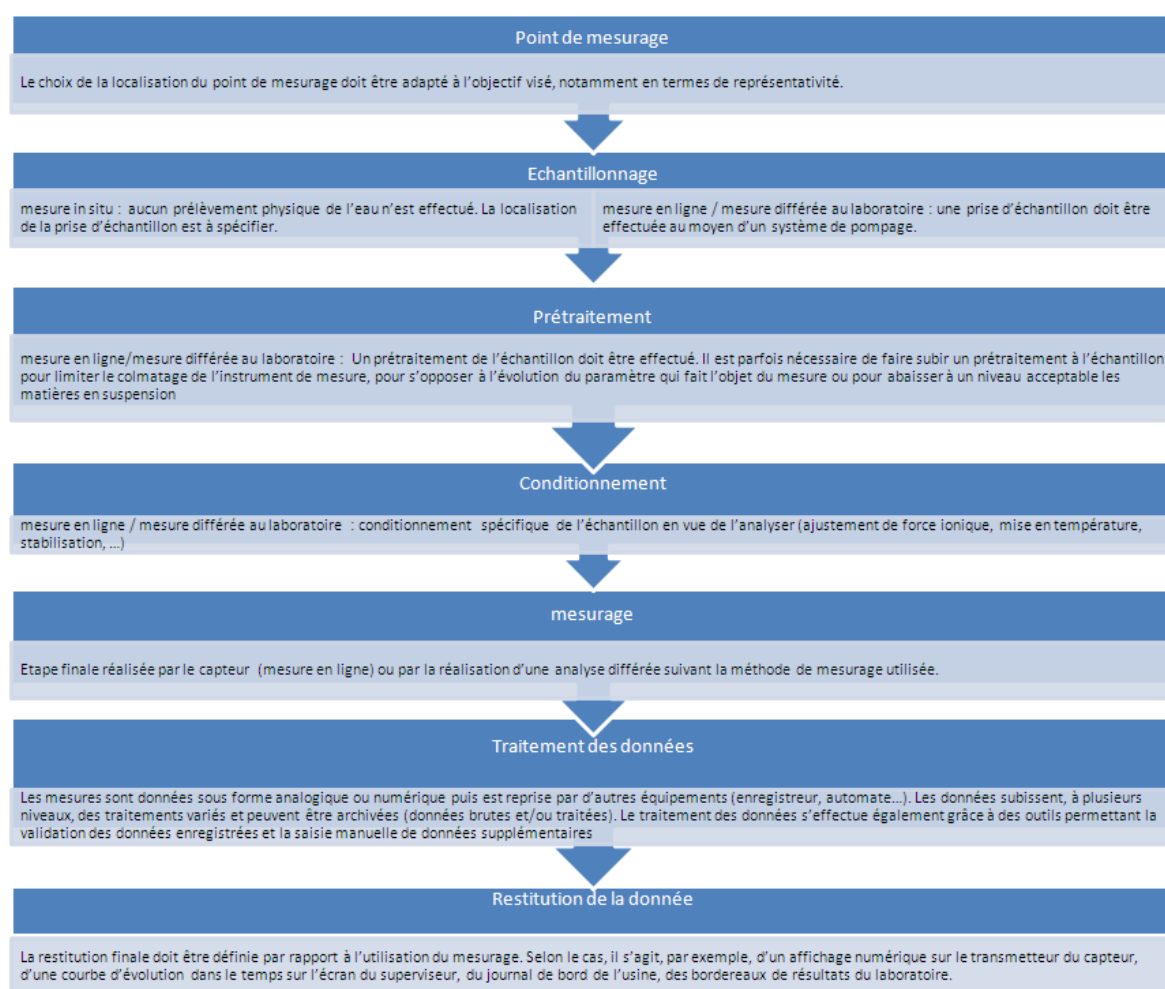


Figure 55 : Organigramme représentation les diverses étapes de la chaîne de mesurage

## 7.2 Les différents types de méthodes de mesurage et leur capacité à réaliser des mesurages cumulatifs représentatifs

### 7.2.1 Les contraintes des mesurages des rejets liquides

Les rejets liquides à caractériser sont souvent hétérogènes c'est-à-dire chargés en matières en suspension, en matière organique, en graisse etc. Afin d'éviter l'encrassement et la contamination du matériel d'analyse, il est recommandé de prétraiter les liquides avant l'arrivée aux analyseurs en éliminant les interférents.

Les composés présents dans les liquides pouvant être hydrophobes, corrosifs ; les matériaux choisis pour la constitution des lignes de prélèvement, conditionnement et analyse devront être inertes vis-à-vis des effluents à caractériser : verre, téflon.

Les concentrations à mesurer sont souvent faibles. Les techniques d'analyse sélectionnées mises en œuvre doivent respecter les performances en termes de limite de quantification définies au sein de l'avis du 21 janvier 2012<sup>28</sup> pour les matrices eaux résiduaires.

### 7.2.2 Sections de mesurage et représentativité des mesurages

#### 7.2.2.1 Généralités

Les rejets en polluants sont exprimés en concentrations ( $\mu\text{g/l}$  voir  $\text{mg/l}$ ) et/ou en flux journalier ( $\text{g/j}$ ). De ce fait, les mesurages doivent donc être associés à des mesurages de débit des effluents liquides rejetés.

La qualité des mesurages est étroitement liée :

- A la section de mesurage (représentativité des rejets liquides au niveau de la section de mesurage et facilité de mise en œuvre dans de bonnes « conditions »).
- A la stratégie d'échantillonnage qui doit permettre d'obtenir un échantillon représentatif, c'est-à-dire prenant en compte :
  - La variabilité du rejet dans le temps,
  - Le degré d'homogénéité de la distribution spatiale du mesurande dans la section de mesurage,
  - La durée de conservation du mesurande.

#### 7.2.2.2 Section de mesurage

Les mesurages nécessitent une section de mesurage. La position de la section de mesurage doit permettre un mesurage représentatif de l'effluent pour la détermination de la concentration en polluant et du débit. La représentativité de l'échantillonnage dépend essentiellement des caractéristiques de l'écoulement et du lieu de la section de mesurage.

Des prescriptions sur la section de mesurage sont définies dans l'article 22 de l'arrêté du 20 septembre 2002<sup>29</sup>, reprenant l'article 50 de l'arrêté du 2 février 1998, dans le fascicule de documentation FD T90-523-2 « Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement » et le guide inter-agence n°50 « Guide de l'auto surveillance des systèmes d'assainissement ».

---

<sup>28</sup> Avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques

<sup>29</sup> Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux.

L'écoulement en amont de la section de mesurage doit être stable et établi afin de pouvoir installer un dispositif de mesurage normalisé pour mesurer le débit. Toutefois, la méthodologie pour installer et sélectionner les outils pour mesurer le débit ne seront pas abordés au cours de cette étude. Des informations sur ce mesurage et les choix des canaux et des déversoirs sont indiquées dans l'étude Inter-Agence n°50<sup>30</sup> et en annexe 4.

Les conditions de stabilité requises sont en général obtenues lorsque la section de mesurage :

- est située sur une portion tranquille (régime laminaire) de canalisation ou de chenal rectiligne (pente faible), avec une qualité des parois parfaite (rugosité constante) et une aire de section transversale constantes.
- est aussi éloignée que possible de tout obstacle qui pourrait provoquer une modification du flux d'effluent (par exemple coude, ...) : avec une longueur droite de canalisation ou de chenal de 5 à 10 Dh (Dh : diamètre hydraulique) en amont de la section de mesurage et 5 Dh en aval.

Ces conditions sont idéales pour mesurer le débit de l'effluent.

Les eaux de rejets étant à la base hétérogène, la section de mesurage des polluants quant à elle, devra être réalisée :

- dans une zone la plus turbulente possible pour garantir une bonne homogénéisation de l'effluent (éviter les phénomènes de décantation ou de flottation) ;
- dans une zone où le niveau du rejet liquide reste relativement constant (aménagement d'un garde d'eau pour éviter la mise à l'air des sondes de mesurages et du tuyau d'aspiration de l'échantillonneur) ;
- à une distance de 3 Dh en aval afin d'éviter l'échantillonnage de bulles d'air.

En général, la section de mesurage des polluants est réalisée en aval le mesurage du débit (zone turbulente). (Figure 56).

La zone de mesurage doit permettre de :

- accueillir en toute sécurité équipement et personnel ;
- permettre de disposer d'un dégagement suffisant pour une mise en œuvre correcte du mesurage ;
- fournir un accès au réseau d'eau potable et des connections au réseau électrique d'une puissance appropriée et suffisamment protégées.

---

<sup>30</sup> Guide inter-agences (1996). Guide de l'autosurveillance des systèmes d'assainissement. Guide Inter-Agences n°50, 150 p.

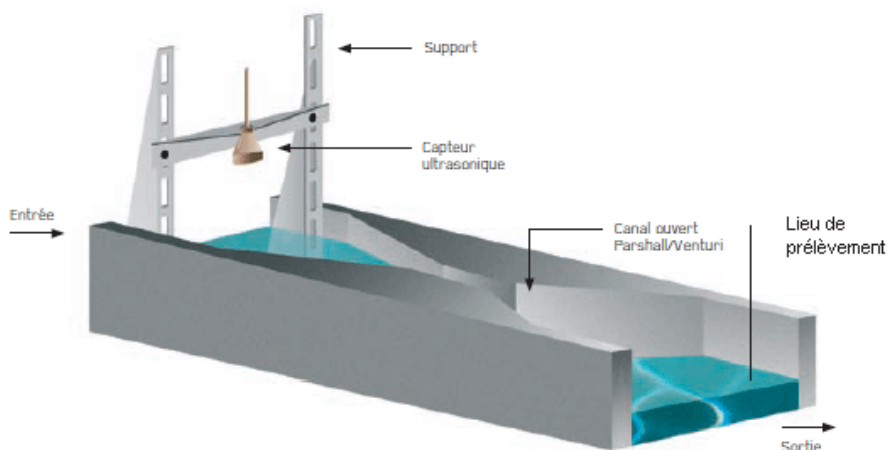


Figure 56 : Aval d'une section de mesure : Dispositif normalisé pour le mesurage du débit et lieu de la prise d'essai (Source: Remosa)

### 7.2.2.3 Stratégie d'échantillonnage

#### ➤ **Représentativité dans le temps**

Plusieurs intervalles de temps doivent être considérés :

- La période à laquelle est effectué le mesurage,
- Le temps de moyennage,
- La fréquence des mesurages.

La durée du mesurage ne correspond qu'à un temps très faible du temps de fonctionnement annuel d'une installation. Il est donc essentiel de choisir cet intervalle de temps en prenant en compte la variabilité temporelle de fonctionnement de l'installation. Il faut donc veiller à établir un moyen de surveillance du niveau réel de fonctionnement de l'installation pendant les mesurages (concertation avec l'industriel, mesurages directs, relevé de production ...) qui doit figurer dans le rapport d'essais.

#### ➤ **Période à laquelle est effectué le mesurage**

Ce choix peut être crucial pour obtenir un résultat pertinent par rapport à la valeur limite d'émission et l'estimation de la charge. La période de mesurage dépend en particulier des conditions de fonctionnement du procédé et de l'objectif des mesurages :

- Fonctionnement « normal » de l'installation selon un mode continu ou cyclique ;
- Fonctionnement « particulier » de l'installation : démarrage de l'installation, période de stabilisation du process ;
- Fonctionnement du process dans des conditions spécifiques de charge à qualifier : par exemple en sur ou sous charge (période de démarrage, phases de maintenance) ; différentes approches de mesurage peuvent alors être nécessaires car les concentrations en polluant peuvent excéder la gamme de la méthode utilisée pour des mesurages dans des conditions normales de fonctionnement de l'installation.

#### ➤ **Durée du mesurage**

Elle dépend :

- Du mode de fonctionnement de l'installation ; si les rejets liquides sont sujets à des variations ou à des cycles, l'amplitude et la durée des variations peuvent déterminer les exigences de durée de mesurage ;

- De la demande du prescripteur : par exemple, la durée doit correspondre si possible à la période sur laquelle doit être fait le calcul des valeurs moyennes ; dans le cas d'un process relativement stable avec des concentrations rejetées en polluants de courte durée, des mesurages de courtes durées sont effectués si le but est de contrôler ces pics de polluants en raison d'effets nocifs pouvant apparaître à court terme par exemple, et des mesurages de longue durée sont choisis si le but est de contrôler la charge totale de l'effluent rejeté ;
- De la stabilité du mesurande recherché : la durée est notamment fonction des propriétés intrinsèques du mesurande. Il convient de se référer au délai de conservation des mesurandes à contrôler. Ces informations sont précisées dans la pr NF EN ISO 5667-3<sup>31</sup> (ces conditions de conservation seront détaillées ultérieurement) ;
- Des caractéristiques de la méthode de mesurage et de celles de l'effluent : la durée est notamment fonction de la concentration dans la section du mesurande et de la sensibilité de la méthode de mesurage : un compromis doit être recherché afin d'avoir une quantité suffisante de mesurande pour permettre d'être supérieur au seuil de quantification de l'analyse tout en évitant la sur-quantité (coût du double système de prélèvement en parallèle et du transport des échantillons) et de saturer les appareillages de mesurage.

➤ **Nombre de mesurages**

Le choix de la fréquence d'échantillonnage / du nombre de mesurages au cours d'une campagne, doit être un compromis entre la représentativité du mesurage (et le coût induit de la campagne de mesurages). Le nombre de mesurages doit donc être choisi en fonction de la variabilité de l'effluent aqueux : elle conditionne le nombre de mesurages nécessaire pour obtenir une information statistique représentative.

➤ **Périodicité des mesurages**

La fréquence de mesurage dépend :

- Des exigences réglementaires (mesurage journalier, trimestriel, annuel...)
- Des risques pour le milieu naturel ;
- Du temps d'apparition des effets nocifs sur le milieu naturel.

L'approche basée sur le risque pour déterminer la fréquence est la plus utilisée.

Plusieurs niveaux de risques vis-à-vis des dommages créés au milieu naturel peuvent être distingués et être assortis de régimes de mesurages appropriés. Il est nécessaire de prendre en compte : la probabilité de dépassement des valeurs limites d'émission (fonction par exemple du nombre de sources contribuant à l'émission, de l'inventaire des substances dangereuses qui peuvent être émises dans les conditions normales ou anormales de fonctionnement, de la capacité de traitement des effluents en excès, des fluctuations dans la composition de l'effluent...) et les conséquences de ces dépassements (en tenant compte de la gravité des effets d'une substance, de la localisation de l'installation, de l'état écologique du milieu naturel accueillant le rejet final...).

La fréquence des mesurages sera à choisir en combinant le risque d'occurrence de dépassement et l'importance des conséquences.

### **7.2.3 Les différents types de méthodes de mesurage dans les rejets liquides**

La détermination de la concentration de polluants dans un processus est utilisée pour piloter et surveiller les flux de process et joue donc un rôle décisif pour l'automatisation des processus et l'assurance-qualité des produits. Ils servent également à contrôler les émissions. Ils apportent donc une contribution importante à la protection de l'environnement et à respecter les exigences légales.

Deux systèmes de mesurage sont distingués : en continu (*in situ* et extractifs avec un mesurage réalisé en ligne) ou manuel (mesurage différé en laboratoire) (Figure 57).

---

<sup>31</sup> Pr NF EN ISO 5667-3 : Qualité de l'eau- Echantillonnage – Partie 3 – Conservation et manipulation des échantillons d'eau.

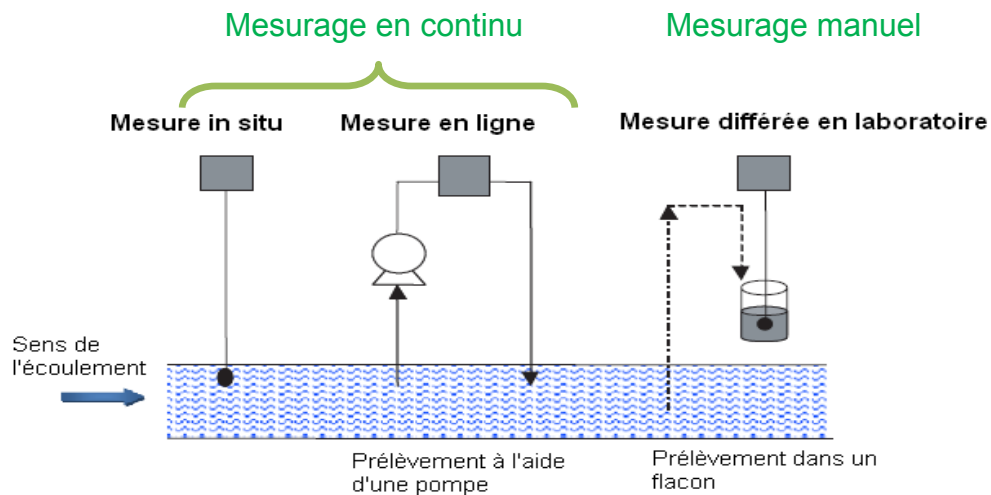


Figure 57 : Les différentes approches de la surveillance de l'eau (Source<sup>32</sup>)

### 7.2.3.1 Les mesurages en continu (*in situ* et extractifs avec mesurage en ligne)

L'analyse en continu permet de suivre des paramètres essentiels au contrôle de la qualité des rejets liquides et à l'optimisation des procédés, avec un pas de temps suffisamment court pour permettre une étude détaillée de la variabilité des paramètres dans le temps. Elle présente l'avantage notamment d'acquérir des données représentatives des variations de l'effluent, par comparaison aux campagnes de prélèvements ponctuels à intervalle fixe qui peuvent passer à côté d'évènements importants (Figure 58).

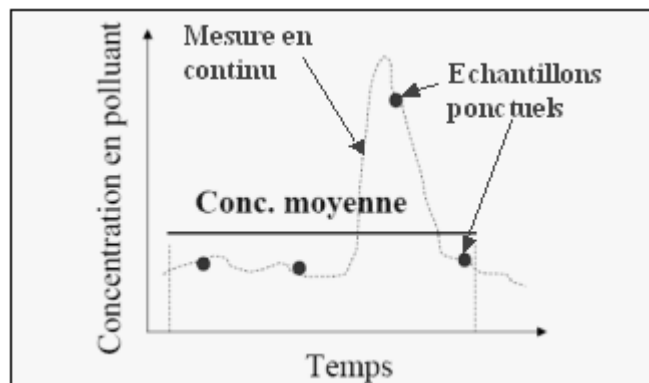


Figure 58 : Illustration des différentes approches pour la surveillance de la qualité de l'eau : mesurage en continu, échantillons ponctuels à pas de temps fixe, concentration moyenne

Deux configurations possibles existent pour le mesurage en continu (Figure 57) :

#### ➤ Mesurages *in situ*

Elles se caractérisent par le fait que le mesurage physique se déroule directement dans le flux au sein de l'effluent. Ces appareils sont utilisés pour la détermination en continu de concentrations d'un ou plusieurs paramètres dans un effluent. Il n'y a aucune opération de prélèvement d'échantillons. Les étapes de préparation et/ou de conditionnement des échantillons ne sont donc ici pas nécessaires.

Notons qu'il existe peu de méthodes automatiques *in situ* pour les composés qu'il est nécessaire de mesurer et qu'en conséquence les mesurages manuels doivent être mis en œuvre.

<sup>32</sup> GREENWOOD R., MILLS G.A., ROIG A., *Introduction to emerging tools and their use in water monitoring*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2007, vol. 26, p. 263-267.



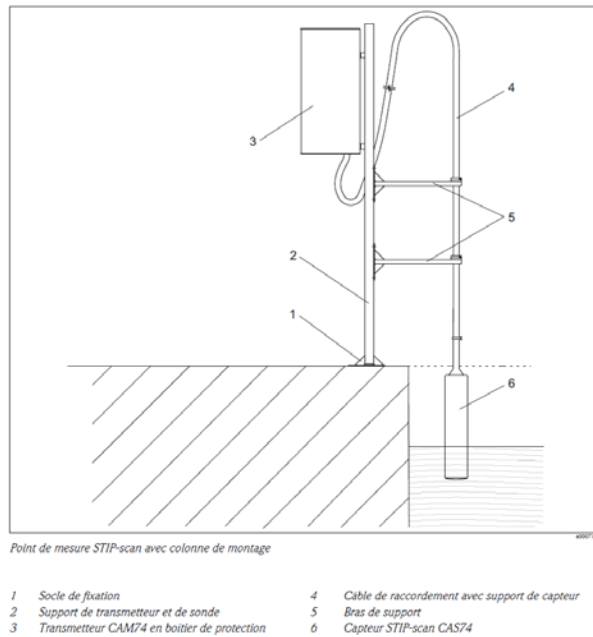


Figure 59 Exemple de montage d'un appareillage de mesure in situ (Source: Endress+Hauser)

#### Points forts :

Ce type d'analyse est bien entendu optimal pour :

- étudier et optimiser les paramètres influant sur le process industriel à caractériser ;
- atteindre une représentativité temporelle optimale des rejets liquides de l'installation et de réaliser aisément un cumul des flux émis par celle-ci dans le temps ;
- réagir face à un dysfonctionnement de l'installation.

Ce type de méthodes est donc à privilégier. Il permet d'avoir accès à l'information directe de la valeur instantanée du mesurande et de sa valeur moyenne sur n'importe quelle durée.

De plus, aucune perturbation n'est apportée au niveau de l'effluent.

#### Points sensibles:

Certains systèmes de mesurages peuvent être coûteux à l'achat et à l'entretien mais la réalisation réitérée d'essais avec des méthodes manuelles peut s'avérer plus coûteuse encore s'il est exigé d'avoir des données de rejets liquides sur une période conséquente.

Quelques systèmes sur le marché ont été évalués par un organisme indépendant tel un organisme de certification (aucune exigence à ce jour). Ces systèmes certifiés concernent uniquement les mesurandes suivants : pH, turbidité et conductivité.

La sélection d'un système par rapport à un autre est donc difficile pour l'exploitant.

#### ➤ Mesurages extractives avec mesurage en ligne

L'échantillon aqueux est aspiré grâce à un système de pompage à travers un tuyau de prélèvement. Le prélèvement aqueux est ensuite dirigé vers l'analyseur où il subit les étapes de prétraitement et d'analyse.

#### Points forts :

Ce type d'analyse est bien entendu optimal pour :

- étudier et optimiser les paramètres influant sur le process industriel à caractériser ;
- atteindre une représentativité temporelle optimale des rejets liquides de l'installation et de réaliser aisément un cumul des flux émis par celle-ci dans le temps ;
- réagir quasiment en temps réel face à un dysfonctionnement de l'installation.

Ce type de méthodes est donc à privilégier. Il permet d'avoir accès à l'information quasiment en temps réel de sa valeur moyenne sur n'importe quelle durée.

La stabilité du mesurande est assurée (pas de stockage, ni de transport vers un laboratoire).

#### Points sensibles:

Comme pour les mesurages *in situ*, ces systèmes de mesurages peuvent être coûteux à l'achat et à l'entretien mais la réalisation réitérée d'essais avec des méthodes manuelles peut s'avérer plus coûteuse encore s'il est exigé d'avoir des données de rejets liquides sur une période conséquente.

Ces systèmes de mesurages demandent à l'exploitant de gérer les consommables (réactifs, solvant) et leurs éliminations comme déchets.

La majorité des techniques mises sur le marché ne sont pas évaluées par un organisme indépendant tel un organisme de certification (aucune exigence à ce jour). Il est donc difficile à l'exploitant de sélectionner une technique par rapport à une autre.

La mise en œuvre de ces systèmes est délicate et demande du personnel qualifié.

#### 7.2.3.2 Les mesurages « manuels » cumulatifs ou non

Ils consistent à réaliser un prélèvement d'un échantillon représentatif dans la section de mesurage en vue de collecter le composé à doser qui est ensuite envoyé en laboratoire pour être analysé (Figure 60).

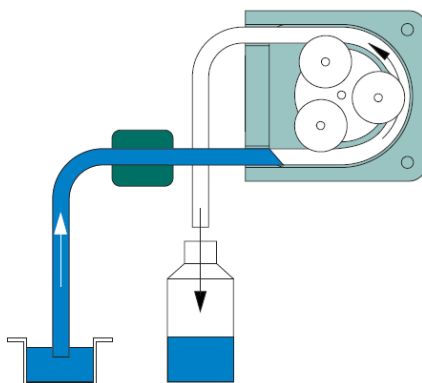


Figure 60 : Prélèvement extractif avec pompe péristaltique (Source: Anhydre)

Les mesurages manuels sont mis en œuvre

- par l'organisme de contrôle lorsqu'il doit vérifier la conformité d'une installation par rapport à la VLE par la méthode de référence : pH, MES, DBO5, DCO, COT, Cyanures totaux, Indice Phénols, Hydrocarbures Totaux, AOX, micropolluants.
- par l'exploitant en l'absence de méthode automatique : MES, DBO5, DCO, Cyanures totaux, Indice phénols, Hydrocarbures Totaux, AOX.

Les mesurages manuels fournissent un résultat correspondant à une valeur moyenne sur la période de prélèvement. Le volume de prélèvement peut être augmenté sur la durée fixée (en général, prélèvement 24h) afin de disposer de quantités suffisantes pour le dosage et de respecter les limites de quantification imposées pour le paramètre (avis du 31 janvier 2012<sup>33</sup>). Le résultat est obtenu en différé car il suppose un traitement des échantillons suivi d'une analyse.

#### Points forts :

Les méthodes manuelles cumulatives permettent d'optimiser la quantité de liquide à collecter pour atteindre une mesure supérieure à la limite de quantification imposée.

<sup>33</sup> Avis du 31 janvier 2012 relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques.

Le coût unitaire de ce type d'analyse dépend du paramètre à analyser (coût assez faible pour les paramètres indiciaires, élevé pour les micropolluants).

Les mesurages manuels sont indispensables lorsque les analyseurs en continu certifiés n'existent pas sur le marché ce qui nécessite un recalage régulier par rapport à la méthode de référence réglementaire.

#### **Points sensibles :**

L'information du mesurande n'est obtenue qu'en différée (plusieurs heures pour les paramètres indiciaires à plusieurs jours voire semaines pour les micropolluants). Il s'agit uniquement d'une valeur moyenne sur la période de temps considéré. Le réglage d'une installation avec cet unique type de mesurage est plus difficile à assurer.

Seule la répétition régulière de ces mesurages manuels permettra de disposer d'une bonne couverture temporelle des conditions de fonctionnement de l'installation et d'atteindre une bonne représentativité des mesurages caractérisant le fonctionnement habituel de l'installation. Cependant le coût de ces mesurages répétés risque d'être très rapidement prohibitif par rapport à des mesurages en continu, surtout lorsque la technique analytique requiert une préparation longue de l'échantillon (cas de la majorité des paramètres indiciaires et micropolluants).

La stabilité du mesurande recherchée doit être étudiée avec attention avant de planifier la durée d'échantillonnage (prise en compte du délai de prélèvement, d'acheminement et de mise en analyse) afin d'éviter toute modification de celui-ci.

La mise en œuvre des méthodes manuelles est délicate et demande du personnel qualifié.

## **7.3 Les mesurages (extractifs ou non) avec mesurage en ligne**

### **7.3.1 Les procédures d'assurance qualité accompagnant l'autosurveillance en continu des rejets liquides**

La norme NF T 90-552<sup>34</sup> établit un cadre de référence comportant une méthodologie et des spécifications pour toutes les étapes conduisant à l'utilisation du mesurage en ligne (en continu ou séquentielle) destiné à faciliter la définition des caractéristiques relatives à l'instrumentation chez les maîtres d'œuvre.

#### **7.3.1.1 Le choix d'une technique, d'un dispositif adéquat par l'exploitant**

La méthodologie pour la mise en œuvre d'un mesurage en ligne tient compte des différentes étapes de la chaîne de mesurage, de la localisation du point de mesurage jusqu'à la restitution des données. Elle repose également sur les étapes chronologiques correspondant à la durée de vie de la chaîne de mesurage, à la définition des besoins de l'exploitation et à la maintenance du système, voire à son remplacement ou sa suppression (Figure 61).

---

<sup>34</sup> NF T 90-552, Mesure en continu sur l'eau spécification pour l'étude, la mise en œuvre et l'exploitation

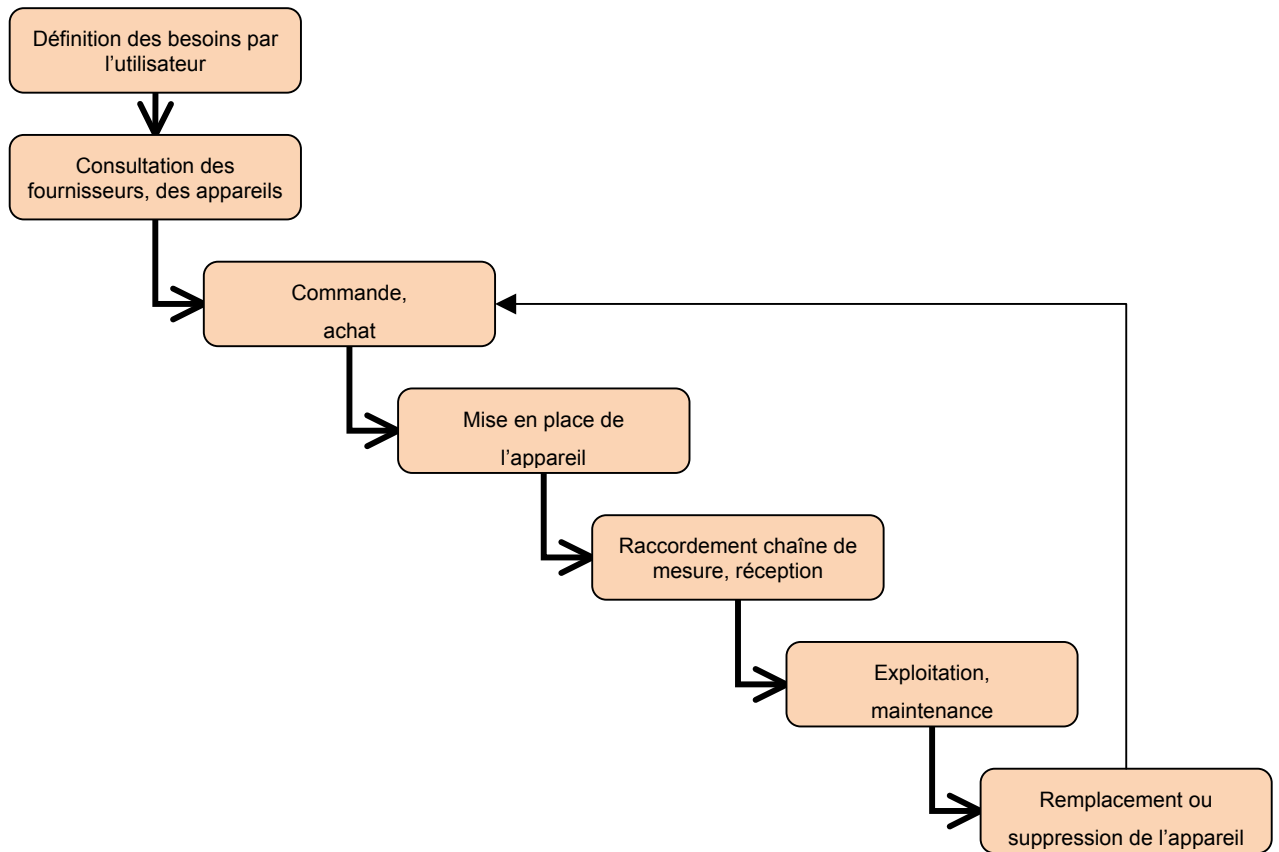


Figure 61 : Cycle de vie d'un mesurage en ligne : source : norme NF T 90-552

Les éléments essentiels des étapes concernant la mise en œuvre des mesurages en ligne sont détaillés dans les paragraphes suivants. Des fiches, annexées dans la présente norme NF T 90-552, permettent une meilleure compréhension de ces différents points relatifs au cycle de vie d'un dispositif de mesurage en ligne.

#### ➤ Définition des besoins par l'utilisateur

Cette première étape a pour but d'examiner la faisabilité du mesurage en ligne. Avant la prise de décision concernant la mise en place des équipements, l'acheteur potentiel doit tenir compte des éléments suivants :

- l'objectif visé par le mesurage (exigence réglementaire, protection de la ressource, etc.) ;
- le ou les paramètres (ou substances) ciblés ;
- l'application pour laquelle le mesurage est destiné (entrée ou sortie d'usine, etc.), la description du point de mesurage ainsi que les conditions d'environnement ;
- la gamme de mesure (valeur maximale, minimale et valeur moyenne courante) ;
- les caractéristiques de l'eau à mesurer (teneur en MES, pH, température, couleur, caractère d'agressivité, caractère encrassant, colmatant, entartrant et les incompatibilités de l'eau afin de mesurer certains paramètres ou certaines substances) ;
- les caractéristiques principales que doit présenter le mesurage (temps de réponse, justesse, etc.) ;
- la qualification et la disponibilité du personnel d'exploitation ;
- l'étendue de la demande ;
- l'ordre de grandeur de l'investissement et du coût de fonctionnement.

Il convient de s'aider dans cette démarche de la norme NF EN ISO 10012<sup>35</sup>. Les démarches à respecter sont :

- la consultation des fournisseurs ;
- la commande et l'achat ;
- la mise en place du matériel et son raccordement ;
- l'exploitation et la maintenance.

➤ **Consultation des fournisseurs**

Cette seconde étape consiste pour le client et/ou l'utilisateur à établir le cahier des charges pour consulter des fournisseurs et obtenir des offres. Elle permet d'exprimer les besoins répertoriés dans le paragraphe précédent et de définir les solutions adaptées. Ainsi, cette étape assure l'adéquation des besoins et de l'offre qui peut éventuellement se faire à travers des échanges successifs entre le client et les fournisseurs.

Un protocole de réception, comprenant la réalisation d'essais, doit être établi d'un commun accord entre le fournisseur et l'utilisateur.

➤ **Commande et achat**

Après la consultation des fournisseurs, l'utilisateur doit s'assurer que chaque offre reçue répond aux besoins et respecte les prescriptions du cahier des charges. Une évaluation et une comparaison des différentes offres est ensuite conduite.

Dès lors, l'utilisateur et le fournisseur retenus doivent procéder à l'établissement d'un engagement contractuel où les éléments suivants doivent figurer explicitement :

- le contenu exacte de la fourniture (équipements et accessoires, consommables, logiciels, etc.) ;
- les prestations comprises ou exclues dans le contrat de vente (transport, installation, mise en service, formation, etc.) ;
- les conditions de réception de la chaîne de mesurage ;
- la documentation technique remise (y compris les plans, le manuel d'utilisateur, les spécifications d'installation et de mise en service, le programme de maintenance et le stock conseillé) ;
- la nature et l'étendue de la garantie (pièces, main d'œuvre, déplacement, durée, remplacement, etc.) ;
- les autres prestations disponibles devront également être indiquées (service après-vente, télédiagnostic, contrat de maintenance, mise à niveau, durée de fourniture de pièces détachées, etc.) ;
- les conditions de paiement (prix, délais, mode).

➤ **Mise en place de l'appareil, raccordement, chaîne de mesurage, réception**

L'utilisateur doit organiser ces opérations en désignant les intervenants chargés de leur exécution.

Ceux-ci doivent effectuer, selon leur niveau de responsabilité, au minimum, les tâches suivantes :

- la réception et le déballage, le déverrouillage, le nettoyage, les raccordements internes, la mise en place des différents éléments de la chaîne de mesurage. À la livraison et avant déballage, vérifier le bon état des colis reçus et émettre des réserves le cas échéant ;
- avant son installation effective, il est nécessaire de vérifier la conformité du matériel aux spécifications du cahier des charges, de la commande et du constructeur ;
- la mise en place de l'échantillonnage/conditionnement s'il existe ;
- les raccordements des fluides : eau, air, électricité, vapeur, froid, etc. ; raccordement de l'analyseur au système de conditionnement et au procédé: sur canalisation ou chenal, en bassin, en dérivation, tests du système de conditionnement ;

---

<sup>35</sup> NF EN ISO 10012, Systèmes de management de la mesure – Exigences pour les processus et les équipements de mesurage.

- le raccordement au système de conduite usine (enregistreur, automate, coffret d'alarme, etc.) ;
- la préparation et les chargements des réactifs éventuels ; essais préliminaires de bon déroulement de chacune des étapes de la chaîne de mesurage : prélèvement/prétraitement, analyseur, transmission, traitement de la donnée.

Après l'installation et la mise en route, des essais de vérification de fonctionnement et de la capabilité métrologique doivent être réalisés selon le protocole de réception établi.

Conformément aux clauses du contrat, en cas d'échec d'une des phases de réception ou de mise en service, le fournisseur devra ajuster, modifier, échanger ou reprendre les éléments défectueux de la chaîne de mesurage.

Avec l'assistance prévue au contrat, les indications du fournisseur et la documentation technique le responsable technique désigné par l'utilisateur devra :

- réaliser la formation des agents d'exploitation et de maintenance ;
- constituer et gérer le stock de consommables (notamment les réactifs) et de pièces détachées pour la maintenance ;
- établir :
  - les fiches techniques relatives à l'appareil établies à partir de NF X 07-018<sup>36</sup> : fiche de désignation, fiche de vie ;
  - les modes opératoires de préparation des réactifs et des solutions étalons dont la traçabilité peut être démontrée ;
  - le programme de maintenance préventive, de remplacement des réactifs et des pièces d'usure selon les spécifications du constructeur adaptées à l'application ;
  - le programme des vérifications ou étalonnage ;
  - les conditions et modes opératoires d'ajustage à réaliser après la constatation d'une vérification non conforme ;
  - les modes opératoires et le programme de réalisation des opérations de validation et d'archivage des données.

La mise en service est considérée comme achevée lorsque l'ensemble des opérations décrites ci-dessus ont été effectuées.

#### ➤ **Exploitation et maintenance**

Les résultats des mesurages sont à valider à partir :

- des informations de défauts fournis par l'instrument ;
- des remarques portées par l'utilisateur sur la fiche de vie de l'instrument ;
- des informations concernant les conditions d'environnement pouvant influencer sur la chaîne de mesurage (gel, forte température, pluie, etc.) ;
- de la connaissance de la variabilité du paramètre ou de la substance à mesurer ;
- de la cohérence avec d'autres mesures ou facteurs extérieurs ;
- d'une vérification du bon fonctionnement de la chaîne de transmission.

Les fréquences de maintenance et de vérification doivent être évaluées régulièrement (se reporter à la norme NF EN ISO 10012<sup>35</sup> pour la détermination des intervalles de confirmation métrologiques des équipements de mesurage). Dans le cas où la vérification ne satisfait pas aux exigences et/ou des défaillances de l'équipement sont observées, l'utilisateur doit amener à reconsidérer la bonne adéquation du contenu du programme de maintenance, et la modification ou l'ajustement de l'installation.

---

<sup>36</sup> FD X 07-018, Métrologie dans l'entreprise – Fiche de vie des équipements de mesurage, de contrôle et d'essai.

### **7.3.2 La vérification de la bonne installation du dispositif de mesurage et d'étalonnage par un organisme accrédité**

La vérification de la chaîne de mesurage doit s'effectuer selon l'une ou plusieurs des méthodes suivantes :

- comparer régulièrement les mesures effectuées par le capteur/analyseur avec celles obtenues sur l'analyse d'un échantillon en laboratoire en ayant défini les conditions d'échantillonnage pour que l'échantillon destiné à l'analyseur et celui destiné au laboratoire soient comparables ;
- comparer régulièrement les mesures effectuées par le capteur/analyseur sur une solution étalon avec la valeur de cette solution étalon. Le suivi par carte de contrôle peut être un outil adapté pour détecter les dérives à long terme ;
- comparer régulièrement les mesures effectuées par le capteur/analyseur sur l'échantillon prélevé avant et après ajouts dosés. Cette méthode des ajouts dosés ne peut s'appliquer que pour des grandeurs à mesurer exprimées en masse par volume. En cas de volume ou de débit important, cette méthode peut ne pas être économiquement réalisable compte tenu de la quantité de solution de référence à injecter.

Un écart jugé important et/ou la constatation d'une dérive doivent faire l'objet d'un diagnostic par étapes, plus facile à réaliser qu'un diagnostic de la totalité de la chaîne. Les points suivants sont à traiter successivement :

- la représentativité du point de prélèvement ;
- la modification de l'échantillon lors de son transport (ségrégation (MES), consommation, relargage) ;
- la modification de l'échantillon par le dispositif de conditionnement (consommation, contamination) ;
- la modification des données lors de la transmission (erreur d'échelle, de décalage, de pente, de linéarisation).

### **7.3.3 Le suivi du bon fonctionnement et la maîtrise de la dérive du dispositif de mesurage**

La norme NF ISO 15839<sup>37</sup> permet une évaluation des appareillages et permet alors :

- de définir le matériel d'analyse/capteurs directs mesurant la qualité de l'eau ;
- de définir la terminologie décrivant les caractéristiques de fonctionnement du matériel d'analyse/capteurs directs ;
- de spécifier les procédures d'essai (en laboratoire et sur le terrain) à suivre pour évaluer les caractéristiques de fonctionnement du matériel d'analyse/capteurs directs.

Un essai des caractéristiques de fonctionnement du matériel d'analyse direct doit être divisé en deux parties : un essai en laboratoire dans des conditions contrôlées et un essai sur le terrain dans des conditions réelles.

Comme il a été décrit dans le paragraphe précédent traitant de la chaîne de mesurage, le fabricant ou fournisseur doit fournir également les informations pertinentes relatives au fonctionnement de son dispositif de mesurage.

Une fois les installations du banc d'essai en place, une détermination préalable du temps de réponse du matériel d'analyse/capteur direct doit être effectuée, permettant d'obtenir les informations nécessaires sur le minutage des mesurages.

L'essai programmé doit prendre en compte la maintenance automatique et/ou manuelle du matériel d'analyse/capteur direct et un rapport d'essai doit être rédigé.

---

<sup>37</sup> NF ISO 15839, Qualité de l'eau – Matériel d'analyse/capteurs directs pour l'eau

### 7.3.3.1 Essais à réaliser en amont au laboratoire

#### ➤ **Matériel**

Les installations du banc d'essai peuvent être différentes pour les différents types de matériels d'analyse directs. Toutefois, les conditions suivantes doivent remplies pour l'ensemble du matériel d'analyse/capteurs directs :

- Les installations du banc d'essai doivent correspondre aux exigences relatives au matériel d'analyse/capteur direct spécifiées par le fabricant/fournisseur ;
- Les installations du banc d'essai doivent comprendre un dispositif permettant d'enregistrer (manuellement ou automatiquement) les lectures du matériel d'analyse/capteur direct sous forme analogique ou numérique ;
- Le cas échéant, il doit être possible de modifier la valeur de la caractéristique à déterminer de la solution d'étalonnage mesurée par le matériel d'analyse/capteur direct dans un laps de temps inférieur à 10 % du temps de réponse stipulé par le fabricant/fournisseur ;
- Les installations doivent comprendre les instruments de laboratoire permettant d'analyser la ou les caractéristiques à déterminer. Il doit être rendu compte des méthodes utilisées et de leur fidélité.

#### ➤ **Contrôle de l'essai**

Bien que les dysfonctionnements du matériel d'analyse direct puissent être signalés automatiquement par son système de diagnostic interne, il faut contrôler les performances générales du matériel pendant la période d'essai à l'aide d'un diagramme de réponse. Au moins une fois par jour pendant l'essai, réaliser un mesurage sur une des solutions d'étalonnage (à la même concentration à chaque fois).

Les limites spécifiées doivent être doivent figurer sur la carte de contrôle.

#### ➤ **Paramètres / Critères à vérifier**

La présente norme définit les paramètres à contrôler lors des essais (avec la méthodologie à appliquer) :

- Le temps de réponse ;
- Le temps de latence ;
- Le temps de montée ;
- Le temps de descente ;
- La linéarité ;
- Le coefficient de variation ;
- La limite de détection ;
- La limite de quantification ;
- La répétabilité ;
- Le plus petit changement détectable (PPCD) ;
- Le biais ;
- La dérive à courte terme ;
- La répétabilité ordinaire ;
- Les effets mémoires ;
- Les interférences ;
- Les conditions environnementales et de fonctionnement (température ambiante, stabilité de l'alimentation en puissance, intervalles de temps entre les étalonnages, etc.).



### 7.3.3.2 Essais à réaliser en amont sur le terrain

L'essai sur le terrain est complémentaire de l'essai en laboratoire. Il doit comprendre l'ensemble de la chaîne de mesurage, celle-ci étant composée du matériel d'analyse direct et de tous les dispositifs nécessaires d'échantillonnage, de pompage et de conditionnement. L'essai sur le terrain a donc pour objectif de tester la capacité à long terme (sur plusieurs mois) de la chaîne de mesurage à fournir des mesures fiables.

#### ➤ **Matériel**

Les exigences suivantes doivent être satisfaites pour toutes les chaînes de mesurage :

- Les installations du banc d'essai doivent correspondre aux exigences relatives à la chaîne de mesurage spécifiées par le fabricant/fournisseur ;
- Les installations du banc d'essai doivent comprendre un dispositif permettant d'enregistrer (manuellement ou automatiquement) les lectures du signal du matériel d'analyse/capteur direct sous forme analogique ou numérique ;
- Les installations du banc d'essai doivent être munies de dispositifs permettant de prélever des échantillons représentatifs pour l'analyse en laboratoire (procédures d'échantillonnage à rapporter) ;
- Le cas échéant, la valeur de la caractéristique à déterminer passant par le matériel d'analyse direct doit être modifiée instantanément. La durée de ce changement doit être inférieure à 10 % du temps de réponse déterminé en laboratoire.
- Les installations doivent comprendre les instruments de laboratoire permettant d'analyser la ou les caractéristiques à déterminer. Il doit être rendu compte des méthodes et de leur fidélité.

#### ➤ **Contrôle de l'essai**

Les dysfonctionnements de la chaîne de mesurage peuvent être indiqués par le système de diagnostic interne du matériel d'analyse direct (un bouchage de l'unité de prétraitement des échantillons, une panne des pompes, etc.). Toutefois, dans tous les cas, la preuve de ce dysfonctionnement est apportée par des différences significatives entre les mesures et les valeurs de référence.

Le fonctionnement général de la chaîne de mesurage doit donc être contrôlé. La différence relative ou absolue entre les mesures et les valeurs de référence doit être tracée sur un diagramme de réponse sur lequel doivent également figurer les limites convenues.

#### ➤ **Paramètres / Critères à vérifier**

La norme NF ISO 15839<sup>37</sup> définit les paramètres à contrôler lors des essais sur le terrain ainsi que la méthodologie à appliquer :

- Le temps de réponse ;
- Le temps de latence ;
- Le temps de montée ;
- Le temps de descente ;
- Le biais ;
- La dérive à long terme ;
- La disponibilité et le temps de fonctionnement.

### 7.3.4 Les différentes méthodes d'échantillonnage des méthodes automatiques

Il faut distinguer les systèmes de mesurage automatique sur site selon leur mode d'échantillonnage in situ ou extractif.

#### 7.3.4.1 Les techniques d'échantillonnages *in-situ*

Les analyseurs d'eau *in situ* se caractérisent par le fait que le mesurage physique se déroule directement dans le flux de l'effluent. Ces appareils sont utilisés pour la détermination en continu de concentrations d'un ou plusieurs paramètres dans un effluent. Il n'y a aucune opération de prélèvement d'échantillons. Les étapes de préparation et ou de conditionnement des échantillons ne sont donc ici pas nécessaires. Il s'agit en général de capteurs qui sont directement positionnés dans le flux de l'effluent.

La plupart des analyseurs d'eau *in situ* disponibles dans le commerce sont des sondes immergeables avec un boîtier transmetteur pouvant accueillir une ou plusieurs sondes.

Le principe de mesurage des analyseurs *in situ* repose sur plusieurs principes :

- la potentiométrie avec l'utilisation d'électrodes sélectives (pH, conductivité, fluorures)
- l'absorption dans l'UV-visible et la fluorescence UV

##### **Points forts :**

Les analyseurs *in situ* sont installés directement dans l'effluent. Aucune évolution du mesurand n'est possible.

Un analyseur *in situ* peut accueillir plusieurs sondes (sondes multiparamètres), ce qui réduit les différentes sources de transmission via un automate.

Ce type d'analyseur permet une réactivité face à un dysfonctionnement ou une dérive.

##### **Points sensibles :**

- Temps de mise en service et réglages des paramètres non négligeables (6 mois),
- Entretien et maintenance régulier des sondes ou des capteurs,
- Achat et stockage des réactifs pour la vérification ou l'étalonnage des analyseurs,
- Gestion de l'élimination des réactifs souillés,
- Remplacement à une fréquence régulière (1 an, 2 ans au regard des spécifications fournisseurs) de certaines parties de l'analyseur (par exemple remplacement du balai essuies glaces pour le mesurage des MES) ou de l'analyseur (durée de vie à prendre en considération),
- Formation des opérateurs de terrain sur ces dispositifs et mise à leur disposition de procédures de vérification et de contrôle.

La traçabilité des interventions survenues sur l'analyseur doit être assurée (fiche de vie de l'analyseur).

#### 7.3.4.2 Les techniques d'échantillonnages extractives avec mesurage en ligne

L'échantillon aqueux est aspiré grâce à un système de pompage à travers un tuyau de prélèvement. Le prélèvement aqueux est ensuite dirigé vers l'analyseur où il subit les étapes de prétraitement et d'analyse.

Le principe de mesurage des analyseurs est soit la potentiométrie avec l'utilisation d'électrodes sélectives, soit la titrimétrie (dosage acide base par exemple), soit la colorimétrie (réaction chimique suivie d'un mesurage spectrométrique) soit l'oxydation (chimique ou thermique) suivi d'une détection (oxygène dissous, détecteur IR).

##### **Points forts :**

Les analyseurs sont installés dans des conditions idéales pour :

- assurer la stabilité de la température de l'effluent,
- mener les ajustages et contrôles de dérive.

La miniaturisation des analyseurs conduit à une réduction de la quantité des consommables (réactifs, solvants) et à une installation encore plus proche de la section de mesurage.

Une seule ligne de prélèvement peut convenir pour alimenter divers analyseurs.

### Points sensibles:

L'analyse extractive nécessite un prétraitement des effluents à analyser, opération qui n'est pas toujours simple à mettre en œuvre. La phase de mise en service et de réglages des paramètres peuvent demandés plusieurs mois (6-12 mois selon la complexité du dispositif).

Les systèmes extractifs nécessitent divers d'équipements (pompe, ligne d'aspiration, armoire climatisée....) et peut poser des problèmes en termes de qualité de l'échantillonnage et de maintenance.

Les divers équipements doivent être :

- inertes et entretenus afin d'éviter de modifier les espèces chimiques présentes dans le flux initial,
- protégés des conditions météorologiques (rayonnement direct du soleil, froid),
- installés de manière à éviter la présence de « zones mortes », à limiter la distance entre la ligne d'aspiration et l'analyseur,
- régulièrement vérifiés et étalonnés afin d'éviter la perte de données suite à un encrassement de l'analyseur ou de ses composantes (pompe, électrovanne).

Entre chaque échantillonnage, un cycle de lavage de la ligne de prélèvement est à mettre en œuvre afin d'avoir une mesure exacte.

Les opérateurs de terrain doivent être formés à ce type de dispositif et des procédures de vérification, d'étalonnage et de remplacement doivent être mises à la disposition des opérateurs.

La traçabilité des interventions survenues sur l'analyseur doit être assurée (fiche de vie de l'analyseur).

### 7.3.4.3 Principes des méthodes

#### ➤ Paramètres indiciaires : Méthodes de substitution ou alternatives

Ces techniques présentent une utilisation simplifiée, des gains de coût et de temps. Néanmoins, une corrélation aux méthodes de référence est toujours nécessaire.

Ces techniques s'appuient soit sur les principes des normes de référence ou sur des principes physiques (absorption dans l'UV-Visible, fluorescence UV) ou sur des principes potentiométriques.

Le Tableau 18 présente les principes de mesurage pour les paramètres indiciaires.

Tableau 18 : Principes de mesurage et paramètres analysables

Principes de mesurage	Paramètres indiciaires analysables
Colorimétrie, turbidimétrie	Chrome VI, Cyanure, Phosphore total, Azote total
Spectrométrie UV, IR, fluorescence	DCO, COT, DBO, Chrome VI, hydrocarbures totaux, MES, Turbidité, Azote global
Méthodes électrochimiques (ampérométrie, potentiométrie, électrodes sélectives)	pH, Fluorures, Chrome VI

Ces outils de mesurages en ligne doivent faire l'objet d'études dans le but de démontrer leur efficacité pour répondre aux exigences réglementaires. En effet, les données que les constructeurs fournissent concernant les limites de quantifications, les incertitudes, les gammes de mesure ou encore les interférences à prendre en compte ne sont pas souvent étayées. Il est donc nécessaire de confirmer en laboratoire et sur le terrain les valeurs transmises par les fabricants.

Il apparaît qu'aujourd'hui, seules les méthodes colorimétriques permettent de répondre efficacement à la réglementation (source<sup>38</sup>). Néanmoins, toutes ces techniques ne restent pas dénuées d'intérêt de part leur capacité à détecter des pics de pollution dans un effluent.

La sélection des paramètres indiciaires s'est appuyée sur l'arrêté du 20/09/02 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux et l'arrêté du 2/02/1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.

La liste des paramètres pour lesquels une fiche synthétique a été réalisée est présentée dans le Tableau 19. Les principes de mesurage mis en œuvre sont présentés directement dans les fiches synthétiques paramètres indiciaires. Une grille de lecture des fiches « paramètres indiciaires » a également été réalisée. L'ensemble de ces données sont regroupés dans le tome 2.

Pour les paramètres Conductivité, pH et turbidité seuls les analyseurs certifiés mCERTS sont présentés, il s'agit uniquement de sondes *in situ*.

Tableau 19 : Paramètres indiciaires sélectionnés

Paramètres	Mesurage <i>in situ</i>	Extractif avec mesurage en ligne	Numéro fiche
Conductivité*	X		P1
pH*	X		P2
COT	X	X	P3
DCO	X	X	P4
DBO	X	X	P5
MES	X	X	P6
Turbidité*	X		P7
Indice phénol		X	P8
Hydrocarbures totaux		X	P9
Cyanures totaux		X	P10
Cyanures libres		X	P11
AOX			P12
Chrome VI		X	P13
Azote global		X	P14
Phosphore total		X	P15
Fluorures		X	P16

#### ➤ Substances (micropolluants) : Méthodes de substitution ou alternatives

Les micropolluants pour lesquels il existe actuellement un mesurage en ligne (extractive ou non) sont les HAP et les métaux. Toutefois, ces outils de mesurage en ligne sur le marché sont très récents et peu nombreux. N'ayant pas fait l'objet d'une certification, ils doivent faire l'objet d'études dans le but de démontrer leur efficacité pour répondre aux exigences réglementaires. En effet, les données que les constructeurs fournissent (quand elles sont fournies) concernant les limites de quantifications, les incertitudes, les gammes de mesure ou encore les interférences à prendre en compte ne sont pas souvent étayées. Il est donc nécessaire de confirmer en laboratoire et sur le terrain les valeurs transmises par les fabricants.

<sup>38</sup> Aguerre O. (2011) Surveillance des substances dangereuses dans les rejets des installations classées : évaluation de nouveaux outils. Rapport INERIS, DRC-09-103294-09516A, 26p

Toutefois, ces techniques présentent une utilisation simplifiée, des gains de coût et de temps. Néanmoins, une corrélation aux méthodes de référence est toujours nécessaire.

Le Tableau 20 présente les principes de mesurage pour les HAP et les métaux.

Tableau 20 : Principes de mesurage pour le mesurage des HAP et des métaux en ligne

Principes de mesurage	Micropolluants
Fluorescence	HAP
Colorimétrie, Electrochimie, Voltampérométrie	Métaux

#### Cas des HAP :

Mesurage par Fluorescence :

Le principe de mesurage est basé sur les propriétés fluorescentes des HAP. Après leur excitation par les rayons UV, les HAP émettent une lumière présentant des longueurs d'onde plus importantes après un bref laps de temps. L'intensité de cette lumière est mesurée. Ce principe de mesurage est significativement plus sensible que le mesurage par absorption et le mesurage de la lumière diffusée. Il est même possible de détecter la plus petite trace de contamination de l'eau par des HAP.

La liste des fabricants ainsi que le principe de mesurage, la gamme de mesure, la limite de détection et les spécifications techniques du constructeur est présentée en annexe 10.

#### Cas des métaux :

Il existe un seul fournisseur d'outils de mesurage non extractif (in situ) : il s'agit de la sonde de VIP d'Itronaut. Le principe de mesurage utilisé est la voltampérométrie anodique cyclique à impulsions carrées surimposées. Les limites de détection atteintes sont très faibles.

De nombreux analyseurs extractifs en ligne sont basés sur les principes suivants : la colorimétrie, la titrimétrie, la potentiométrie (avec électrodes sélectives) et la voltampérométrie. Les trois premières techniques sont adaptées à des teneurs de l'ordre du mg/L alors que la voltampérométrie permet de mesurer des concentrations de l'ordre du µg/L.

Par ailleurs la voltampérométrie présente l'avantage d'être une technique multi-élémentaire, par comparaison aux autres méthodes qui ne permettent d'analyser qu'un seul métal à la fois.

La liste des fabricants ainsi que le principe de mesurage, la gamme de mesure, la limite de détection et les spécifications techniques du constructeur est présentée en annexe 11.

## 7.4 Les mesurages manuels cumulatifs ou non

### 7.4.1 Descriptifs des mesurages

Les mesurages manuels cumulatifs comportent plusieurs phases :

#### 7.4.1.1 Echantillonnage

##### ➤ Représentativité spatiale

Le guide FD T 90-523-2<sup>39</sup> émet des directives sur la disposition de la prise d'eau au sein de la section de mesurage, en adéquation avec la norme ISO 5667-10<sup>40</sup> relatif à l'échantillonnage des eaux résiduaires.

<sup>39</sup> FD T90-523-2, Qualité de l'eau - Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement - Partie 2 : Prélèvement d'eau résiduaire. Norme AFNOR, 21 p.

<sup>40</sup> NF EN ISO 5667-10, Qualité de l'eau – Échantillonnage - Partie 10 : Guide pour l'échantillonnage des eaux résiduaires. Norme AFNOR, 11 p.

La prise d'eau doit se trouver à proximité de l'effluent où l'on doit effectuer les mesurages. La prise d'eau doit être disposée dans une zone turbulente de façon à obtenir un prélèvement représentatif du rejet.

La prise d'eau ne doit pas être disposée :

- en surface (présence de flottants),
- au fond de la colonne d'eau (présence de dépôts),
- le long des parois de la canalisation ou du chenal où des dépôts peuvent s'accumuler (formation de biofilms).

#### ➤ **Représentativité dans le temps**

Le programme de prélèvement peut avoir comme objectif le suivi des variations de la composition des rejets des effluents ou la caractérisation d'une pollution accidentelle ou un rejet anormal de l'industriel.

Dans tous les cas, l'objectif est de prélever un échantillon représentatif de l'effluent rejeté pour la situation étudiée.

Le facteur limitant est la stabilité de l'échantillon (rejets hétérogènes, présence d'activités bactériennes). Afin de déterminer la durée de l'échantillonnage, il convient de se référer au délai de conservation des mesurandes à contrôler. Ces informations sont précisées dans la pr NF EN ISO 5667-3<sup>31</sup> (ces conditions de conservation seront détaillées ultérieurement).

Les échantillons doivent de préférence être des échantillons composites. La norme ISO 5667-10<sup>40</sup> définit ce type d'échantillon comme un mélange de plusieurs prélèvements ponctuels ou comme un prélèvement d'une fraction continue de l'effluent résiduaire. Le nombre d'échantillons composites doit être suffisant, au moins 6 cycles de prélèvements par heure, soit 144 prélèvements pour 24 heures (selon la norme FD T90-523-2<sup>39</sup>).

Ces prélèvements peuvent être dépendants du temps ou du débit. Chaque échantillon ponctuel doit avoir un volume supérieur à 50 mL (en règle générale, il est recommandé de prélever 200 à 300 mL).

#### 7.4.1.2 Prélèvement extractif automatique

Le prélèvement extractif automatique consiste à pomper l'échantillon depuis l'effluent à travers un tuyau de prélèvement. L'échantillon est envoyé au laboratoire où seront réalisées les analyses. Des précautions supplémentaires doivent être observées afin de s'assurer de la validité des résultats (conservation et transport).

C'est cette technique qui est la plus couramment mise en œuvre par les exploitants.

La bonne position de l'échantillonneur automatique au niveau de la section de mesurage est un gage de la qualité des mesures. Le tuyau d'aspiration doit être le plus court possible (éviter pertes de charge), non coudé et sans points bas. Il doit être fixé et protégé des conditions météorologiques (protection du rayonnement direct du soleil et du froid) afin d'éviter les modifications physiques et chimiques de l'effluent.

Note : Toutefois, un échantillonnage extractif peut être réalisé manuellement (cas d'une pollution accidentelle ou un rejet anormal de l'industriel) : dans ce cas l'échantillon est recueilli ponctuellement en aval de la section de mesurage (zone turbulente). Les analyses se réalisent au sein d'un laboratoire.

Les exigences en termes de nature des matériaux mis en œuvre pour les opérations de prélèvements et les contrôles qualité à mettre en place sont identiques quelque soit le type d'échantillonnage mis en œuvre.

#### 7.4.1.3 Choix des matériels

Il existe deux types d'échantillonneurs : à pompe péristaltique et à pompe à vide.

##### ➤ **Echantillonneur à pompe péristaltique**

Les appareils utilisant ce système d'aspiration sont des échantillonneurs portables. Il est dès lors possible de les déplacer d'un site à un autre s'ils sont équipés d'une batterie.

L'aspiration est engendrée par des galets roulants qui sont entraînés par un moteur sur un tuyau souple déposé sur le rotor de la pompe (Figure 63). Le tube est ainsi écrasé permettant au liquide de se déplacer en son sein grâce à une alternance entre les phases de compression et de décompression.

Les trois phases du cycle de fonctionnement sont :

- Phase de rinçage permettant la purge de la tuyauterie,
- Phase d'aspiration permettant de constituer le prélèvement,
- Phase de refoulement permettant de maintenir la tuyauterie vide entre deux prélèvements.

Les points forts et les points sensibles de ce système sont repris plus en détail dans le tableau synthétique en annexe 5.



Figure 62 : Échantillonneur intégrant une pompe péristaltique et zoom sur l'appareillage  
(Source: Hydreka)

#### ➤ Échantillonneur à pompe à vide

Ce système d'échantillonnage est implanté sur des postes fixes. C'est ce type de matériel qui est utilisé par l'exploitant.

Ce mécanisme permet de faire le vide dans une enceinte. La dépression créée par la pompe à vide (Figure 63) provoque l'aspiration du liquide à travers le tuyau de prélèvement.

Les quatre phases du cycle de fonctionnement sont :

- Phase de refoulement, permettant la purge de la tuyauterie d'aspiration par insufflation,
- Phase d'aspiration, après mise sous vide,
- Phase de dosage. L'effluent en excès est rejeté et une nouvelle purge est effectuée par mise sous pression du bol,
- Phase d'échantillonnage : l'effluent est recueilli dans un flacon collecteur.

Les purges du tuyau réalisées avant et après chaque prélèvement constituent un grand avantage. Les eaux résiduelles chargées ne sont pas dans ce cas un obstacle.

Le risque d'accumulation de dépôts dans le système (bol) et les réglages liés de la hauteur d'aspiration nécessaire au bon fonctionnement de l'appareil sont par contre des points sensibles lors de l'utilisation de ce matériel.

A l'instar de la pompe péristaltique, les points forts et les points sensibles sont repris plus en détail dans le tableau en annexe 5.

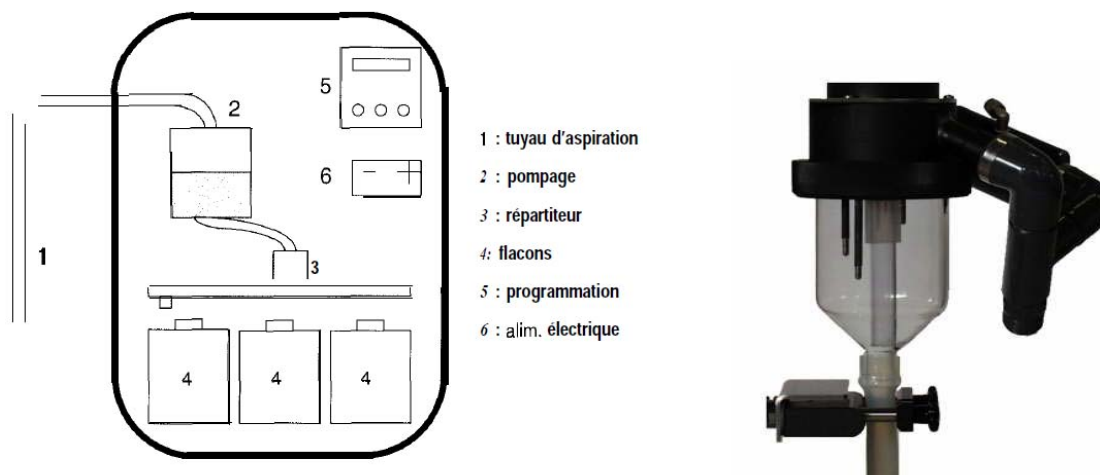


Figure 63 : Schéma de principe d'un échantillonneur pompe à vide et photo d'un bol

➤ **Flacons collecteurs**

Plusieurs types de flacons collecteurs sont disponibles avec ces échantillonneurs (Figure 64) :

- Multiflacons : permettent de suivre la composition et la qualité de l'effluent au cours du temps ;
- Monoflacons : permettent de réaliser des échantillons moyens et ainsi de pouvoir accéder à la composition et à la qualité moyenne de l'effluent.

Les points forts et sensibles des flacons collecteurs des prélèvements sont présentés en annexe 7.



Figure 64 : Exemple de flacons collecteurs

➤ **Nature des matériaux**

Dans le cadre de la recherche de micropolluants ou de la détermination de paramètres indiciaires, les échantillons peuvent être contaminés par l'environnement, par de mauvaises pratiques de l'opérateur ou encore par la nature des matériaux constituant l'échantillonneur utilisé.

Afin d'éviter toute contamination lors de l'utilisation d'un échantillonneur, la nature des matériaux utilisés pour le flaconnage ou dans le circuit hydraulique sont donc à choisir avec précaution.

La prise en considération de la nature du matériau composant le flacon collecteur est indispensable, vu que l'échantillon y séjourne plusieurs heures. Les risques d'interactions sont d'autant plus élevés que le temps de contact entre l'effluent et l'échantillonneur (tuyau et flacon collecteur) est important.



La pr NF EN ISO 5667-3<sup>31</sup> et le guide technique opérationnel<sup>41</sup> sur les pratiques d'échantillonnage et de conditionnement renseignent sur les matériaux à utiliser en fonction des paramètres et des substances à contrôler.

La concentration visée des paramètres indiciaires est en général de l'ordre du mg/L, les exigences en termes de nature de matériaux sont moins exigeants que lors de la recherche de micropolluants dont les teneurs avoisinent le ng/L ou le µg/L.

Il est donc possible de distinguer deux cas de figure en ce qui concerne la nature des matériaux à employer.

#### Cas des paramètres indiciaires :

Les paramètres regroupés dans les arrêtés du 7 juillet 2009 et du 31 janvier 2008 sont concernés par ce paragraphe. Il s'agit : COT, DCO, DBO, MES, Indice phénol, Hydrocarbures, Cyanures, Chrome VI, AOX, Azote Global, phosphore total et fluorures. Les matériaux à choisir sont :

- Pour le flacon collecteur : matériaux de type plastique (ex: polyéthylène haute densité PEHD) ou verre ;
- Pour le tuyau d'aspiration et le tuyau pour la pompe péristaltique : silicone ;
- Pour la pale d'agitation : l'acier inoxydable peut être employé mais son revêtement doit rester intègre (pas de trace d'oxydation par exemple).

#### Cas des micropolluants (par exemple : 41 substances de la DCE<sup>42</sup> et substances RSDE)

Selon la nature des micropolluants, le flacon collecteur de l'échantillonneur sera différent.

- Pour le flacon collecteur :
  - en verre et à col large pour la recherche de micropolluants organiques : flacon collecteur en verre et à col large,
  - en polyéthylène pour la recherche de métaux.
- Pour le tuyau d'aspiration : préférentiellement en téflon et dans le cas d'un échantillonneur doté d'une pompe péristaltique, le tuyau d'écrasement est en silicone (du fait de l'absence d'élasticité du téflon). L'utilisation d'un revêtement en téflon sur un tuyau en matière plastique souple est proscrite en raison de l'altération au cours du temps de celui-ci.
- Pour la pale d'agitation : l'acier inoxydable peut être employé mais son revêtement doit rester intègre (pas de trace d'oxydation par exemple).

Lors de l'emploi d'une pompe à vide, il est recommandé que le bol utilisé soit en verre (ou tout autre matériau sous réserve de la démonstration qu'aucun relargage ne s'effectue).

La nature des matériaux pour chaque paramètre ou substance à surveiller est présentée en annexe 7.

*Note : Si la campagne de mesurage englobe la recherche de micropolluants organiques et métalliques, l'opérateur peut mettre en parallèle deux échantillonneurs (dont un spécifique aux métaux et un autre spécifique aux micropolluants organiques, en verre). Un compromis peut être réalisé en utilisant un échantillonneur en verre (le nombre de substances métalliques est en général moins important que celui des substances organiques).*

---

<sup>41</sup> EYMERY F., CHOUBERT J.-M., LEPOT B., GASPERI J., LACHENAL J., COQUERY M. (2011). *Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel*, Première version. Irstea/Cemagref, 85 p.

<sup>42</sup> Directive 2000/60/CE du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

### ➤ **Nettoyage des matériaux**

Le matériel utilisé doit faire l'objet d'un nettoyage poussé et d'une vérification d'absence de pollution. Ces procédures sont à appliquer avant chaque opération de prélèvement et lors d'un changement de point de prélèvement. Le matériel neuf est également nettoyé (les tuyaux et le matériel de conditionnement inclus) avec un détergent ne contenant pas d'alkylphénols ou des dérivés. Les tuyaux en téflon peuvent être employés plusieurs fois (cout élevé et robustesse) mais ils doivent être dédiés à un point de prélèvement unique. Concernant les échantillonneurs munis d'une pompe péristaltique, le tuyau d'écrasement en silicone doit être vérifié avant chaque campagne.

De même que pour la nature des matériaux, deux cas peuvent être répertoriés.

#### Cas des paramètres indiciaires

La teneur de ces paramètres étant de l'ordre du mg/L, le protocole de nettoyage du matériel peut être simplifié en réalisant un nettoyage à l'eau (du robinet ou déminéralisée), un nettoyage au détergent puis à l'eau acidifiée et un rinçage à l'eau (du robinet ou déminéralisée) (pr NF EN ISO 5667-3<sup>31</sup>).

Les détergents sont soumis à vérification afin qu'aucun relargage de substances ne soit susceptible de modifier les paramètres de l'effluent (comme par exemple une contamination par des détergents contenant des phosphates lors de l'analyse de nutriments). Ces opérations doivent être réalisées dans un local propre.

#### Cas des micropolluants

En amont de la réalisation du nettoyage, des précautions particulières doivent être entreprises. Si l'opération est réalisée au laboratoire, l'air ambiant se doit d'être exempt de poussière. Il faut, de plus, porter une attention tout particulière à l'absence de composés volatils susceptibles de contaminer le matériel. Dans le cas d'une manipulation effectuée en extérieur, il faut également veiller à la suppression de toute source de contamination environnante (poussières, aérosols, moteurs, essence, tabac etc.).

Le protocole de nettoyage va s'appuyer sur 3 étapes (pr NF EN ISO 5667-3<sup>31</sup>) :

- Nettoyage avec un détergent basique,
- Nettoyage à l'eau acidifiée,
- Rinçage avec une eau exempte de micropolluants.

Ce protocole peut s'adapter selon les différents composants de l'échantillonneur. De même, un rinçage à l'acétone (ou à l'hexane) ou une calcination à haute température (500°C) peut être réalisée si nécessaire pour la recherche de micropolluants à l'état ultra-traces).

Le guide technique opérationnel<sup>41</sup> fournit des procédures détaillées en fonction des éléments à nettoyer.

Pour les éléments comme les flacons collecteurs ou les bols en verre, les étapes suivantes s'appliquent :

- lavage grossier à l'eau du robinet, l'acétone puis de nouveau l'eau du robinet,
- alternance de phases de lavage utilisant de l'eau chaude, une solution diluée de détergent alcalin, de l'eau acidifiée puis un rinçage à l'eau déminéralisée,
- pour les éléments en verre et téflon, un rinçage à l'acétone ultrapure est réalisé,
- protéger les ouvertures et stocker en caisses fermées dans un lieu propre.

Dans le cas du nettoyage des tuyaux, le nettoyage sera réalisé au moyen d'une pompe péristaltique, avec les réactifs suivants :

- une eau exempte en micropolluants,
- une solution de détergent alcalin diluée,
- de l'acétone ultrapure,
- de l'eau déminéralisée.

Enfin, pour les éléments non-amovibles présents au sein de l'échantillonneur et pour les éléments composants le système d'homogénéisation, le protocole suivant est à suivre :

- nettoyage à l'eau,
- application d'une solution de détergent alcalin diluée,
- application d'une eau acidifiée,
- rinçage à l'eau déminéralisée.

L'acétone est dans ce cas à proscrire sur les tuyaux en plastique.

#### ➤ **Contrôle des matériaux**

L'absence de contamination doit à présent être vérifiée en réalisant un blanc d'échantillonneur. Sa réalisation doit porter sur des paramètres et des substances cibles pouvant illustrer par exemple un mauvais rinçage (Tableau 21).

La réalisation d'un blanc permet de répondre aux trois objectifs principaux:

- l'évaluation de la qualité des données qui sont produites à partir des effluents,
- le contrôle de la chaîne de conditionnement et de prélèvement,
- le contrôle de l'efficacité du nettoyage des éléments de l'appareil.

*Tableau 21 : Paramètres et substances à contrôler lors d'un blanc d'échantillonneur avant analyse d'un paramètre indiciaire ou de micropolluants organiques*

<b>Paramètres indiciaires</b>	<b>Micropolluants organiques</b>
Carbone organique total (COT)	DEHP
	Tributylphosphate
	Alkylphénols
	Métaux (cuivre, zinc, mercure)
	Organoétains

Il est conseillé de réaliser le blanc de prélèvement au sein d'un laboratoire en raison de trop nombreuses sources de contamination rencontrées sur le terrain. Dans le cas contraire, toutes les précautions nécessaires doivent être prises.

Le protocole préconisé par le guide technique opérationnel<sup>41</sup> est le suivant :

- remplir un flacon propre avec de l'eau exempte en micropolluants et y plonger le tuyau de prélèvement,
- placer un flacon propre dans l'échantillonneur automatique en y plongeant le tuyau de déversement,
- déclencher un cycle de prélèvement,
- à la fin de ce cycle, placer le système d'agitation ainsi que le tuyau permettant le remplissage des flacons destinés au laboratoire,
- compléter les flacons destinés au laboratoire,
- réaliser les analyses sur l'eau exempte de polluants, passée dans la chaîne d'échantillonnage (ne pas oublier de réaliser les mêmes analyses sur cette eau avant le passage dans l'échantillonneur pour comparaison).

Le blanc de prélèvement n'est pas satisfaisant si, pour un micropolluant donné, le niveau du blanc (incluant l'incertitude) est supérieur à la LQ.

### ➤ Certification des échantillonneurs

Des travaux sont actuellement en cours au niveau européen. Un projet de norme CEN au sein du WG4 du TC230<sup>43</sup> est en discussion (pr EN 16479-1). Il aborde les exigences générales de performance et les procédures de conformité pour les échantillonneurs automatiques.

**En conséquence, les points abordés ci-dessous sont susceptibles d'évoluer au regard des discussions sur cette norme.**

Ce projet prévoit la réalisation d'un test de conformité à différents niveaux :

- par un constructeur ou un fournisseur (auto-déclaration de conformité),
- par un utilisateur ou un acheteur (acceptation commerciale),
- par un organisme indépendant (certification du produit).

Ce texte fixe les pré-requis, listés ci-après, que doit posséder l'appareil en vue de réaliser le test de conformité :

- avoir une identification unique et un indice de protection (IP),
- posséder une hauteur d'aspiration de 7 mètres (ou le cas échéant la hauteur maximale spécifiée par le constructeur),
- avoir un diamètre interne du tuyau doit être supérieur à 9 millimètres pour éviter tout encrassement,
- être capable de collecter une série de prélèvement en fonction du temps ou du débit,
- l'intervalle entre les prélèvements doit être stipulé et une purge doit être effectuée entre chaque échantillonnage,
- être capable d'enregistrer les erreurs d'échantillonnage,
- le biais du volume d'échantillonnage et la précision, pour un intervalle de confiance de 95%, ne doivent pas être supérieurs à 5% pour un volume donné, à 20°C,
- la vitesse moyenne de l'échantillon dans le tuyau ne doit pas être inférieure à 0,5 m/s,
- la composition chimique de l'échantillon ne doit pas être altérée par le processus de prélèvement,
- l'erreur sur l'intervalle de prélèvement ne doit pas être supérieure à 10 secondes par 24 heures,
- pour les échantillonneurs ne disposant pas d'un contrôle de la température :
  - être capable de travailler sous des conditions de température comprises entre -10°C et 40°C,
  - être capable de prélever des échantillons dont la température est comprise entre 1°C et 30°C,
- pour les échantillonneurs disposant d'un dispositif interne de contrôle de la température :
  - être capable de travailler sous des conditions de température comprises entre -10°C et 40°C,
  - être capable de prélever des échantillons dont la température est comprise entre 1°C et 30°C,
  - être capable de maintenir la température de l'échantillon entre 0°C et 5°C durant la durée du prélèvement (aucune formation de glace ne doit être observée si cette période de prélèvement se réalise sur 24 heures).

Enfin, dans le cas d'un échantillonneur utilisant une batterie, la conservation de l'échantillon ne doit pas excéder 12 heures.

Une fois toutes ces exigences préalables vérifiées, le test de conformité peut être mis en œuvre.

---

43 CEN/TC230/WG4 N 018, Water quality – Performance requirements and conformity test procedures for water monitoring equipment – Part 1 : Automated waste water samples.

Les conditions à mettre en œuvre durant le test sont les suivantes :

- la maintenance, le nettoyage et la calibration de l'échantillonneur doivent se faire conformément aux instructions émises par le constructeur,
- l'échantillon ne doit jamais être retenu dans le tuyau,
- durant le test de collecte, le tuyau contenant l'échantillon doit être en contact avec l'atmosphère,
- dans le cas d'un échantillonneur utilisant une batterie, celle-ci doit être chargée avant chaque test.

Avant de réaliser des séries de tests, l'échantillonneur doit opérer un cycle de 2000 échantillonnages, dans les conditions suivantes :

- hauteur d'aspiration de 7 m (ou celle spécifiée par le constructeur),
- intervalle d'échantillonnage de 5 minutes,
- volume d'échantillonnage de 250 mL (ou volume maximal si inférieur à 250 mL),
- les échantillons doivent être jetés.

Aucun ajustement ne doit être réalisé durant les tests.

Les valeurs de référence à étudier sont les suivantes :

*Tableau 22 : Valeurs de référence durant le test de conformité*

Grandeurs d'influence	Valeur de référence	Tolérance
Température ambiante	20 C	±2.5 °C
Humidité ambiante à 20°C	<60 %	±15 %
Température de l'échantillon	20 °C	±2,5 °C
Voltage du courant (a.c.)	230 V	±6 %
Voltage du courant (d.c.)	Approprié à l'échantillonneur	Approprié à l'échantillonneur

Le test de performance de l'échantillonneur porte quant à lui sur plusieurs paramètres :

- le volume d'échantillonnage (des protocoles sont énoncés pour les échantillonneurs asservis au temps, au débit avec un volume fixé ou au débit avec un intervalle de temps fixé),
- la vitesse de l'échantillon dans le tuyau (des protocoles sont énoncés pour les échantillonneurs avec ou sans batterie),
- l'intégrité de l'échantillon,
- l'alimentation électrique (des protocoles sont énoncés pour les échantillonneurs alimentés sur secteur, sur batterie ou disposant des deux méthodes d'alimentation),
- l'erreur sur les intervalles de prélèvement,
- les effets de la température ambiante,
- l'erreur sur les volumes,
- la température de l'échantillon.

A l'issue de ces tests, l'échantillonneur sera certifié ou non.

Le projet de norme est actuellement bien avancé. Une publication de la norme EN 16479-1 est envisageable dès 2013/2014.

#### ➤ **Recommandations de mise en œuvre des échantillonneurs**

Actuellement, les organismes de prélèvement s'appuient sur la norme ISO 5667-10<sup>40</sup>. Elle expose les critères à considérer lors du choix du matériel :

- L'échantillonneur doit permettre le prélèvement d'échantillons composites dépendants du temps,

- L'échantillonneur doit permettre le prélèvement à intervalles de temps constants d'une série d'échantillons discrets, placés chacun dans un récipient différent,
- L'échantillonneur doit permettre le prélèvement d'une série d'échantillons composites, correspondant à des intervalles de temps courts et placés dans des récipients séparés,
- L'échantillonneur doit permettre le prélèvement d'échantillons composites dépendants du débit, c'est à dire le prélèvement, sur un intervalle de temps constant, de volumes variables suivant la valeur du débit.
- L'échantillonneur doit permettre le prélèvement d'une série d'échantillons dépendants du débit, placés chacun dans un récipient séparé.

Le guide FD T90 523-2 <sup>39</sup>, l'ISO 5667-10 <sup>40</sup> et le guide technique opérationnel<sup>41</sup> présentent les caractéristiques auxquelles l'échantillonneur doit répondre, sauf si l'une ou l'autre s'avère inutile dans des circonstances données. Voici quelques critères importants à respecter:

- L'échantillonneur doit permettre de remonter les échantillons sur toute la hauteur requise, quelle que soit la situation choisie,
- L'échantillonneur doit être de construction robuste, le nombre de composants en contact avec l'eau et le nombre de composants fonctionnels doivent être réduits au minimum,
- L'échantillonneur doit résister à la corrosion et ses composants électriques doivent être protégés de l'humidité, du gel ou d'une atmosphère corrosive,
- Les pièces de l'échantillonneur doivent être facilement démontables pour les opérations de nettoyage et de remplacement,
- La conduite d'échantillonnage doit avoir, entre les points de prélèvement et de distribution, un diamètre interne d'au moins 9 mm et son entrée protégée afin de réduire les risques de colmatage,
- La conduite d'échantillonnage ne doit pas comporter de courbures prononcées ainsi que des goulots d'étranglement. La pente ascendante doit être minimale et constante,
- La vitesse de prélèvement doit être supérieure à la vitesse d'écoulement de l'effluent (et supérieure ou égale à 0,5m/s)
- Une purge des tuyaux doit pouvoir être effectuée avant chaque échantillonnage,
- La fidélité et l'exactitude sur le volume prélevé doit être au moins égale à 5% du volume souhaité,
- La plage de réglage de l'intervalle de temps séparant le prélèvement d'échantillons discrets doit aller de 5 min à 1h,
- L'échantillonneur doit, dans certains cas, posséder des compartiments fermés permettant le stockage des échantillons à l'obscurité et entre 0°C et 5°C pendant toute la durée du prélèvement,
- L'échantillonneur doit être capable de fonctionner sans surveillance pendant un temps suffisamment long (plusieurs jours),
- Le volume interne total du tuyau doit être supérieur au volume total de l'échantillon (50mL minimum pour un prélèvement pour au minimum 1m de longueur de tuyau).

Une crépine peut également être utilisée afin d'éviter le colmatage du tuyau ou le prélèvement de grosses particules. Le maillage de la crépine doit être sélectionné en fonction des caractéristiques de l'effluent afin d'éviter toute ségrégation.

La capacité en volume des échantillonneurs automatiques demeure également une contrainte afin d'obtenir le volume d'échantillon nécessaire aux laboratoires pour réaliser leurs analyses.

Il devient alors primordial de solliciter les laboratoires concernés dans le but de fixer le volume global requis (attention, il faut ajouter le volume nécessaire au rinçage des flacons mais aussi prévoir toute casse éventuelle lors du transport).

Le volume d'échantillon peut alors atteindre 20 litres. Ce volume de 20 litres est disponible essentiellement pour les échantillonneurs fixes équipés de monoflacons. En revanche, dans le cas de dispositifs portables, l'obtention de ce volume dans un flacon unique dépend des marques et des modèles.

#### ➤ **Programmation de l'échantillonneur**

Cinq stratégies différentes peuvent être mises en œuvre afin d'effectuer des prélèvements sur des rejets industriels. Ces stratégies sont stipulées dans divers documents<sup>44, 40 41</sup> qui permettent d'avoir une vision d'ensemble sur ces techniques.

Un asservissement au temps correspond à une collecte de l'échantillon dans un intervalle de temps déterminé. Un prélèvement effectué avec un asservissement au débit sera proportionnel à celui-ci.

Les cinq stratégies sont présentées ci-dessous :

- Asservissement au temps, avec un volume de prise fixe

Un intervalle de temps doit être déterminé préalablement. Le prélèvement d'un volume, fixé lui aussi, s'effectue après chaque intervalle avec l'utilisation de plusieurs flacons. Un échantillon moyen est recomposé avec tous les prélèvements réalisés, au sein du même contenant.

- Asservissement au temps, avec un volume de prise variable asservi au débit instantané

L'intervalle de temps reste fixé et déterminé mais le volume du prélèvement est lui variable. Il est fonction du débit instantané mesuré et comme préalablement, un échantillon moyen est réalisé, regroupant les prélèvements.

- Asservissement au temps, avec un volume de prise variable asservi au volume écoulé

L'intervalle de temps reste fixé et déterminé avec un volume de prélèvement variable. Dans ce cas, ce dernier est réalisé en fonction du volume écoulé depuis le prélèvement précédent. Les prélèvements sont regroupés dans le même récipient, qui constitue l'échantillon moyen.

- Asservissement au temps, avec un volume de prise fixe et reconstitution de l'échantillon moyen avec plusieurs flacons

L'intervalle de temps reste fixé et déterminé. Le prélèvement d'un volume, fixé lui aussi, s'effectue après chaque intervalle. Chaque flacon correspond à un volume de prélèvement. L'échantillon final est réalisé en fonction du volume écoulé pendant la durée de prélèvement de chaque flacon.

- Asservissement au volume écoulé, avec volume de prise fixe (correspond à l'asservissement au débit)

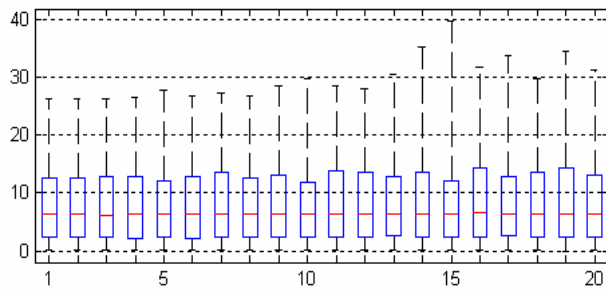
Le volume de prélèvement est fixé et s'effectue en fonction du débit et donc du volume d'eau écoulé. Tous ces prélèvements sont regroupés au sein du même récipient, ce qui constitue l'échantillon moyen. C'est ce type de prélèvement qui est le plus couramment mis en œuvre par les opérateurs de prélèvements.

Des essais entre les différentes stratégies ont été réalisées par l'agence de l'eau Rhône Méditerranée & Corse et l'INSA de Lyon<sup>44</sup> sur une vingtaine de sites (Figure 65). Afin d'obtenir des résultats statistiques pertinents, chacune des stratégies a été appliquée pour un même site pour différents horaires de départ des prélèvements. Les résultats ci-dessous, extraits de l'étude « Stratégies d'échantillonnage, Optimisation des stratégies d'échantillonnage des eaux résiduaires industrielles et urbaines » représentent les 5 stratégies citées ci-dessus. L'erreur sur la concentration moyenne en % est représentée en ordonnée tandis que la période moyenne de prélèvement (en min) est donnée en abscisse.

---

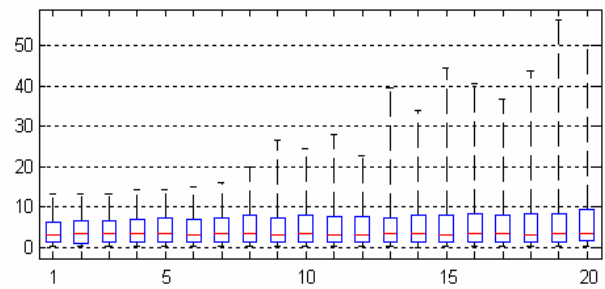
44 POUZOL T. (2010). Stratégies d'échantillonnage Optimisation des stratégies d'échantillonnage des eaux résiduaires industrielles et urbaines. Agence de l'eau Rhône Méditerranée et Corse et INSA de Lyon. p6.

### Stratégie n° 1



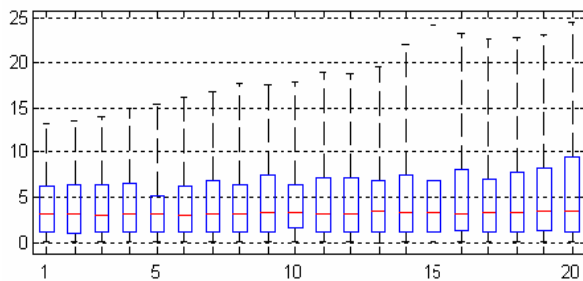
Asservissement au temps, avec volume de prise fixe

### Stratégie n° 2



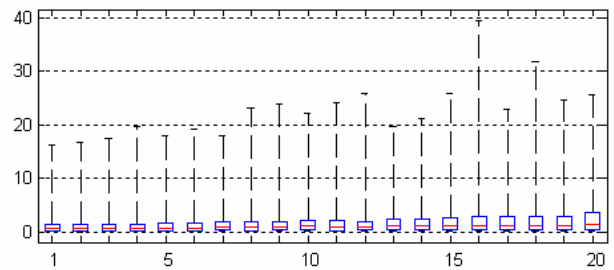
Asservissement au temps, avec un volume de prise variable asservi au débit instantané

### Stratégie n° 3



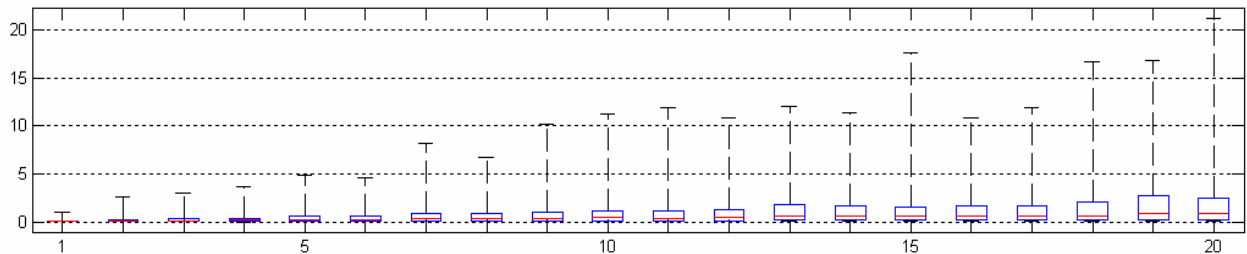
Asservissement au temps, avec un volume de prise variable asservi au volume écoulé

### Stratégie n° 4



Asservissement au temps, avec un volume de prise fixe et reconstitution de l'échantillon moyen avec plusieurs flacons

### Stratégie n° 5



Asservissement au volume écoulé, avec un volume de prise fixe

Figure 65 : Représentation des erreurs obtenues pour chacune des stratégies et pour des périodes de prélèvement allant de 1 à 20 minutes (fréquences de 3 à 60 prélèvements par heure)

#### Légende des boîtes à moustache

- La médiane est en rouge
- Les premiers et troisièmes quartiles sont représentés par la boîte
- les moustaches représentent les valeurs maximales et minimales

Les avantages et les inconvénients de chaque technique ou stratégie de prélèvement sont synthétisés en annexe 9.

L'asservissement au débit (ou au volume écoulé) est la technique la plus souvent exigée. Ce mode de prélèvement automatisé est le plus pratiqué par la profession de part sa basse incertitude et sa représentativité des flux reçus/émis.



#### 7.4.1.4 Constitution de l'échantillon

Le guide technique opérationnel<sup>41</sup> établit le protocole permettant la réalisation de ces sous-échantillons. Il est partagé en deux phases : une homogénéisation (afin d'avoir des échantillons destinés à l'analyse représentatifs de l'effluent collecté) et une distribution dans les flacons destinés aux analyses en laboratoire.

##### ➤ Etape d'homogénéisation

L'objectif est de réaliser des sous-échantillons homogènes de l'échantillon moyen, sans qu'il y ait contamination des échantillons. Si cette étape est mal réalisée, elle peut engendrer de fortes différences de concentration en MES dans les flacons destinés au laboratoire. Les micropolluants organiques possédant généralement une grande affinité avec les MES, les conséquences d'une mauvaise homogénéisation peuvent s'avérer importantes.

L'homogénéisation manuelle est à exclure pour les raisons suivantes :

- la sécurité de la personne,
- l'homogénéisation partielle et discontinue durant la distribution du volume collecté dans les différents flacons destinés à l'analyse,
- la non représentativité du particulaire (MES) réparti dans les différents flacons destinés à l'analyse,
- la contamination en cas d'utilisation d'un corps extérieur impropre.

L'homogénéisation à mettre en œuvre est une homogénéisation mécanique selon un flux axial (Figure 67), sans toutefois atteindre le vortex (afin d'éviter la perte de certains composés volatils).

Cette étape d'homogénéisation peut être réalisée en laboratoire ou sur site. Au regard de l'endroit où sera réalisé l'homogénéisation, les pratiques seront différentes.

Au laboratoire : L'opération d'homogénéisation devra être préférentiellement réalisée au laboratoire. Il est fortement recommandé pour limiter l'effet vortex d'avoir un récipient équipé de contre-pales.

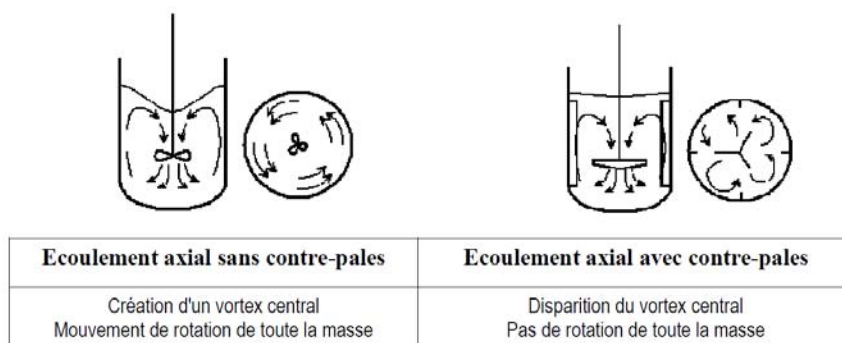


Figure 66 : Effet observé lors de l'installation de contre-pales dans le flacon d'homogénéisation (Source guide technique opérationnel<sup>41</sup>.)

Sur le site : Les risques de contaminations étant plus nombreux qu'en laboratoire, l'homogénéisation sera réalisée directement dans le flacon collecteur. La mise en place de contre-pales directement dans le flacon étant difficile à appliquer sur site, le moyen retenu pour limiter l'effet vortex sera d'incliner la pale d'agitation. De même, il sera sélectionné des équipements autonomes (par exemple : perceuse –visseuse équipée de batterie).

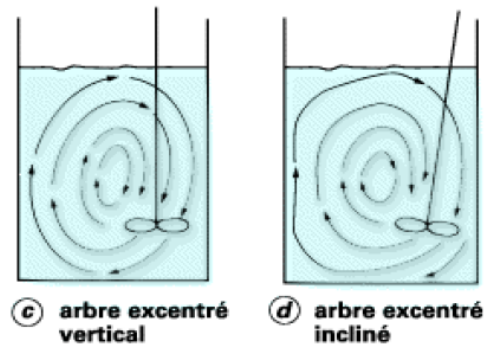


Figure 67 : Représentation d'un flux axial à obtenir lors de l'homogénéisation d'un échantillon moyen (Source guide technique opérationnel <sup>41</sup>.)

Dans le cadre des travaux d'AQUAREF, trois pales (de diamètre 1/3 du diamètre du flacon collecteur) ont été testées et permettent d'obtenir un flux axial efficace. L'hélice la plus efficace reste l'hélice quadri-pale rectangulaire.

<ul style="list-style-type: none"> <li>• Quadri-pale rectangulaire ou hélice à 4 pales</li> <li>• hélice tri-pale profilée</li> <li>• hélice marine</li> </ul>	
--	--

Figure 68 : Pales testées et performantes (Source Guide technique opérationnel <sup>41</sup>.)

Dans tous les cas, il faut choisir des pales conçues et fabriquées pour des travaux en laboratoire et bannir celles vendues dans des magasins de bricolage (composition et caractéristiques inconnues, abrasion aisée, apparition de zones de corrosion).

Le Tableau 23 présente le matériel requis pour l'étape d'homogénéisation d'un échantillon moyen.

Tableau 23 : Matériel nécessaire pour l'étape d'homogénéisation d'un échantillon moyen (Extrait du « Guide technique opérationnel <sup>41</sup>.)

<p>Système d'homogénéisation</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Flacon collecteur rond ou rectangulaire en verre ou polyéthylène (uniquement si recherche de métaux) avec col large</li> <li>- Support ou pied servant de support à la perceuse</li> <li>- Perceuse sans fil visseuse-dévisseuse, avec batterie chargée</li> <li>- Hélice à flux axial en acier inoxydable et de diamètre environ 1/3 du diamètre ou de la largeur du flacon collecteur</li> <li>- Tige accueillant l'hélice en acier inoxydable</li> </ul>
----------------------------------	--

Si l'opérateur met en œuvre un système d'agitation différent de ceux préconisés par le guide technique opérationnel, il devra s'assurer que l'efficacité du système d'homogénéisation qu'il aura choisi et monté (position de la pale, vitesse de l'agitation, facilité du siphonage...) répond aux critères de performance de la norme NF EN 872 (rendement compris entre 90 % et 110 % de la concentration testée) (Figure 69).

Le protocole de vérification de l'efficacité consiste à :

- Préparer une solution de cellulose microcristalline de concentration connue (MES) dans le flacon collecteur,
- Homogénéiser la solution préparée en continu,
- Effectuer plusieurs prises d'essais (5 au total) sous agitation à différentes hauteurs dans le flacon collecteur (Figure 69; hauteur 1 : H1, etc.),
- Analyser sur ces échantillons la teneur en MES selon la norme NF EN 872.

La méthodologie est présentée dans le guide technique opérationnel (paragraphe 12.2.1.5, page 42).

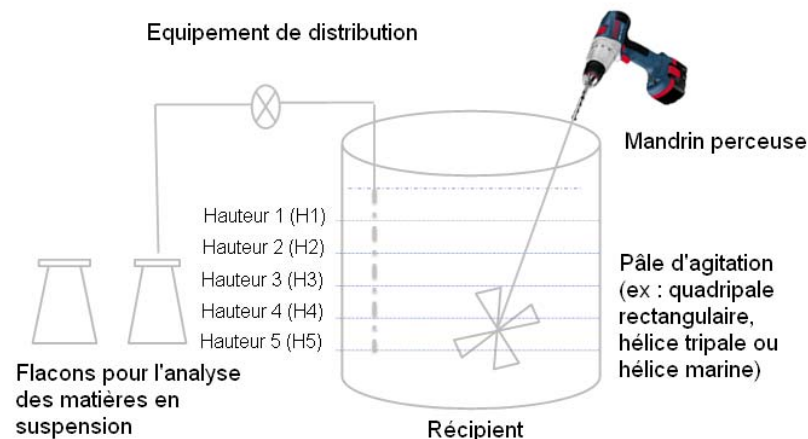


Figure 69 : Emplacement des soutirages (H1, H2, H3, H4, H5) lors de la validation du système d'homogénéisation (Source <sup>41</sup>)

Toutefois, cette opération est généralement conduite sur le site de prélèvement. Dans ce cas, il faut alors prévoir une zone de travail adéquate, à l'abri des intempéries et des poussières. Les précautions particulières à prendre sont les suivantes :

- Eviter de poser à même le sol (ou sur tous types de support) les différents composants de l'échantillonneur, le flaconnage et les bouchons, pour éviter toute contamination,
- Porter des gants nitrile en prenant garde avec les mains protégées (ou même nues) de ne pas toucher l'échantillon ou l'intérieur du flacon,
- Veiller à ce que l'ensemble du matériel ne soit pas exposé aux gaz d'échappement,
- Ne pas fumer à proximité,
- Ne pas réutiliser la pale d'agitation, ni le tuyau de siphonage ou tout autre matériel sur un autre site de prélèvement sans nettoyage préalable,
- Prendre les précautions nécessaires pour se prémunir des risques liés aux réactifs et conservateurs contenus dans certains flacons fournis par les laboratoires.

Enfin, le programme d'échantillonnage doit être adapté de façon à ce que le flacon collecteur ne soit pas rempli à ras bord, au risque d'observer un débordement lors de l'agitation.

➤ **Etape de distribution**

Une fois l'homogénéisation réalisée, l'effluent est distribué dans les différents flacons destinés à l'analyse tout en maintenant l'agitation. Le matériel recommandé pour cette étape est présenté dans le Tableau 24.

*Tableau 24 : Matériel nécessaire pour l'étape de distribution d'un échantillon moyen*

<b>Système de distribution</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tuyau de siphonage téflon de diamètre suffisant pour éviter les risques de colmatage* [par exemple : Øint= 13mm Øext= 15mm]</li> <li>- Embout en silicone de diamètre légèrement supérieur au tuyau de siphonage *[par exemple : Øint= 15mm Øext= 17mm]</li> <li>- Système d'amorçage pour le siphonage (poire)</li> <li>- Pinces crocodiles pour fixer le tuyau de siphonage</li> <li>- X flacons destinés à l'analyse</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pompe péristaltique fonctionnant en mode purge</li> <li>- Utilisation du tuyau téflon de la ligne d'aspiration</li> <li>- X flacons destinés à l'analyse</li> </ul>

Le mode de distribution doit être choisi en fonction de la qualité de l'échantillon, et notamment de la présence ou non en quantité importante de MES, mais aussi de la possibilité de réaliser cette opération facilement ou non sur le lieu de prélèvement.

Trois modes de distribution sont envisageables. Leurs avantages et leurs inconvénients sont rapportés dans le Tableau 25 :

- Distribution en trois remplissages partiels de 1/3, 1/3, 1/3 pour l'ensemble des flacons,
- Distribution en trois remplissages partiels de 1/3, 1/3, 1/3 en traitant par lots successifs de 4 flacons,
- Distribution flacon par flacon, en remplissant chacun d'eux une seule fois.

Tableau 25 : Comparaison des avantages et inconvénients des différents types de distribution de l'échantillon moyen dans les flacons destinés au laboratoire  
(extrait du Guide technique opérationnel)

Type de distribution	Avantages	Inconvénients	Recommandations
<p><b>Mode A :</b> Distribution en 3 x 1/3,1/3,1/3 ; (Distribution en 3 passages permettant de compléter à chaque fois de 1/3 le flacon)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Distribution optimale (très bonne répartition des particules dans les différents flacons destinés au laboratoire)</li> <li>- Répétabilité très satisfaisante : CVr &lt;7%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mise en œuvre lourde (nécessité d'une zone de travail importante) Risque important de contamination (gestion des bouchons, retombées atmosphériques)</li> <li>- Déconseillé si analyse de COHV et BTEX</li> <li>- Risque plus élevé de renverser des flacons et perdre une partie de l'échantillon</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A mettre en œuvre pour les rejets fortement chargés en particules</li> <li>- A privilégier si la distribution est réalisée au sein d'un « local labo »</li> <li>- Le personnel doit être formé et très sensibilisé aux risques de contamination (organisation du travail sur le terrain, gestion des flacons et bouchons)</li> <li>- L'opération nécessite d'avoir de la place dans un endroit approprié et calme</li> </ul>
<p><b>Mode B :</b> Distribution en 3 x 1/3,1/3,1/3 ; par lots de 4 flacons maximum</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Répétabilité satisfaisante : CVr &lt; 13%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Risque de contamination (retombées atmosphériques)</li> <li>- Moins bonne répartition des MES dans les différents flacons</li> <li>- Déconseillé si analyse de COHV et BTEX</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Le personnel doit être formé et très sensibilisé aux risques de contamination (organisation du travail sur le terrain, gestion des flacons et bouchons)</li> </ul>
<p><b>Mode C :</b> Distribution flacon par flacon, remplissage total en une seule fois</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Simple à mettre en œuvre</li> <li>- Zone de travail restreinte</li> <li>- Faible risque de contamination</li> <li>- Répétabilité satisfaisante : CVr &lt; 13%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Moins bonne répartition des MES dans les différents flacons</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A mettre en œuvre si une analyse sur les COHV et les BTEX est demandée</li> <li>- Le personnel doit être formé et très sensibilisé aux risques de contamination (organisation du travail sur le terrain, gestion des flacons et bouchons)</li> </ul>

Enfin il ne faut pas négliger la phase de remplissage des flacons. En cas de non respect des directives sur ce sujet, la composition des échantillons est susceptible d'être modifiée (Tableau 26)

*Tableau 26 : Consignes de remplissage des flacons en fonction des paramètres ou des substances à analyser*

<b>Remplissage des flacons</b>	<b>Paramètres ou substances</b>
A ras bord	- Micropolluants organiques - DCO - COT - DCO - Organoétains
Partiellement	- Métaux - Mercure - MES

Un remplissage à ras bord permet de limiter l'activité bactérienne au sein de l'échantillon et ainsi d'empêcher l'altération suivant les paramètres ou les substances à analyser.

#### 7.4.1.5 Conditionnement

En absence de prétraitement, divers phénomènes physico-chimiques (adsorption sur des particules ou les parois) ou biologiques (activité microbologique) peuvent altérer la composition des échantillons.

Pour la majorité des substances, une conservation au froid (à  $5^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ) est suffisante jusqu'à la réception au laboratoire (pr NF EN ISO 5667-3). Toutefois, la durée du transport doit être la plus courte possible (inférieure à 24 heures) après la fin du prélèvement.

L'opération de conservation au froid peut facilement être réalisée par le personnel chargé du prélèvement. Le nombre de pains de glace doit être adapté au volume des échantillons collectés.

Tout prétraitement sur ces échantillons doit être réalisé dans la mesure du possible au sein du laboratoire. Les risques de contamination de l'échantillon (choix inadapté de l'acide, contamination de l'acide, nature du filtre, contamination du filtre par le personnel, etc.) associés à cette étape sont nombreux. Elle peut se dérouler uniquement sur site si le personnel est formé et sensibilisé aux risques liés à la manipulation d'acides et à la contamination des échantillons. Un contrôle des réactifs utilisés est fortement conseillé (blanc de terrain).

Les types de prétraitements pouvant être réalisés sur site sont les suivants une acidification (permettant de bloquer les évolutions de l'échantillon en raison des réactions biologiques) ou une étape de filtration (permettant l'étude la répartition de polluants entre la phase dissoute et la phase particulaire).

Une collaboration étroite entre le laboratoire et le personnel chargé des prélèvements doit être initiée en amont des opérations de prélèvement afin de recenser l'ensemble des besoins (fourniture d'acides et de filtres si étapes de prétraitement effectuées sur site, fourniture de flacon pour la réalisation de blancs, etc.).

#### 7.4.1.6 Transport et contrôle à réception au laboratoire

L'objectif de la conservation est de préserver l'intégrité de la composition de l'échantillon en limitant sa dégradation et l'adsorption sur les parois.

Les échantillons sont à acheminer au laboratoire dans les 24 heures après la fin de la campagne d'échantillonnage. Des consignes de conditionnement sont émises par le laboratoire en charge des analyses en cas de non respect de ce délai.

Pour leur transport les échantillons sont placés dans une enceinte réfrigérée, ou isotherme le cas échéant, capable de maintenir une température entre 2 et 8 °C ( $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$  en enceinte réfrigérée, pr NF EN ISO 5667-3<sup>31</sup>) quelque soit la température extérieure.

A réception, l'enceinte réfrigérée est soumise à un contrôle de la part du laboratoire (vérification de la température).

Au laboratoire, les échantillons jusqu'à la phase d'analyse sont conservés à une température comprise entre 1 et 5°C (pr NF EN ISO 5667-3).

Le laboratoire doit réaliser les opérations nécessaires de conservation des échantillons (prétraitement) en ajoutant les stabilisateurs et réactifs appropriés (acidification ou étape de filtration). Un contrôle des réactifs utilisés est fortement conseillé (blanc analytique).

#### 7.4.1.7 Analyse

L'analyse doit être réalisée le plus rapidement possible (respect des délais fixés par les normes en vigueur spécifique au paramètre et/ou pr NF EN ISO 5667-3).

Ces analyses peuvent être réalisées :

- au sein de l'établissement s'il dispose d'un laboratoire avec le matériel adéquat, d'un personnel qualifié et formé en continu à l'évolution des normes et techniques et que ces normes soient disponibles à toutes les personnes en charge des analyses,
- dans un laboratoire extérieur agréé : l'exploitant doit alors s'assurer que les méthodes analytiques ou les normes employées sont conformes à l'arrêté du 27 octobre 2011<sup>45</sup>, à l'arrêté du 7 juillet 2009<sup>46</sup> et les performances associées des méthodes mises en œuvre (LQ, incertitudes) sont conformes à l'avis du 31 janvier 2012<sup>33</sup>.

Dans le cas où les analyses sont réalisées avec des méthodes simplifiées au sein de l'établissement, l'exploitant doit s'assurer de la cohérence de ses résultats avec les méthodes de référence. Pour cela, il doit réaliser des mesurages comparatifs selon des procédures normalisées (si elles existent) afin de valider la représentativité des mesures. Ce contrôle est à réaliser au minimum une fois par an, sauf cas différent spécifié par l'arrêté d'autorisation. Un même échantillon sera analysé par le laboratoire de l'exploitant et par un laboratoire extérieur agréé par le ministère de l'écologie et du développement durable (différent de celui réalisant l'autosurveillance).

#### 7.4.1.8 Principes des méthodes

Les méthodes normalisées sont des méthodes définies par des organismes habilités, l'ISO au niveau international, le CEN au niveau européen et l'AFNOR au niveau français.

Les principes sont détaillés dans des normes afin que ceux-ci soient reproductibles pour le personnel utilisant ces documents.

##### ➤ Paramètres indiciaires : Méthodes de référence normalisées

Les méthodes normalisées sont mises en œuvre pour l'auto surveillance des paramètres indiciaires. La sélection des paramètres s'est appuyée sur l'arrêté du 20/09/02 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux et l'arrêté du 2/02/1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.

La liste des paramètres pour lesquels une fiche synthétique a été réalisée est présentée dans le Tableau 27. Les principes de mesurage mis en œuvre sont présentés directement dans les fiches synthétiques paramètres indiciaires. Une grille de lecture des fiches « paramètres indiciaires » a également été réalisée. L'ensemble de ces données sont regroupés dans le tome 2.

---

<sup>45</sup> Arrêté du 27 octobre 2011<sup>45</sup> portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement.

<sup>46</sup> Arrêté du 7 juillet 2009 relatif aux modalités d'analyse dans l'air et dans l'eau dans les ICPE et aux normes de référence.

Tableau 27 : Paramètres indiciaires sélectionnés – Synthèse des méthodes de référence normalisées

Paramètres	Extractif avec mesurage au laboratoire		Numéro fiche
	Extractif	Méthode de référence réglementaire ou méthode normalisée	
Conductivité*	X	NF EN 27888	P1
pH*	X	NF T90-008 NF EN ISO 10523	P2
COT	X	NF EN 1484	P3
DCO	X	NF T90-101 ISO 15705	P4
DBO	X	NF EN 1899-1 NF EN 1899-2	P5
MES	X	NF EN 872 ou NF T90-105-2 (selon teneur en MES)	P6
Turbidité*	X	NF EN ISO 7027	P7
Indice phénol	X	XP T 90-109	P8
Hydrocarbures totaux	X	NF EN ISO 9377-2 + XP T90-124	P9
Cyanures totaux	X	NF T 90-107	P10
Cyanures libres	X	NF EN ISO 14403	P11
AOX	X	NF EN ISO 9562	P12
Chrome VI	X	NF T90-043 NF EN 23913	P13
Azote total	X	NF EN ISO 11905-1	P14
Phosphore total	X	NF EN ISO 6878	P15
Fluorures	X	NF T90-004	P16



➤ **Substances (micropolluants) : Méthodes normalisées**

La sélection des substances a été menée en croisant les substances à rechercher dans le cadre de l'arrêté du 31 janvier 2008<sup>47</sup> et de la circulaire du 5 janvier 2009<sup>48</sup> pour le secteur « industrie du traitement et du stockage des déchets ». Ce secteur regroupe les sous secteurs suivants : Regroupement, prétraitement ou traitement des déchets dangereux ; Installations de stockage de déchets non dangereux ; Unité d'incinération d'ordures ménagères ; Lavage de citernes et Autres sites de traitement de déchets non dangereux.

La liste des substances pour lesquelles une fiche synthétique a été réalisée est présentée dans le Tableau 28. Un tableau synthétique regroupant les méthodes normalisées, les LQ et les incertitudes est présenté en annexe 9. Les principes de mesurage mis en œuvre sont présentés directement dans les fiches synthétiques « substances ». Une grille de lecture des fiches « substances » a également été réalisée. L'ensemble de ces données sont regroupés dans le tome 2.

Tableau 28 : Substances sélectionnées au regard de la réglementation

Famille	Substances	Circulaire du 5 janvier 2009 (pour le secteur industrie du traitement et du stockage des déchets)	Arrêté du 31 janvier 2008	Directive Cadre Eau	Numéro fiche
<b>Alkylphénols</b>	Nonylphénols	X	X	X	S1
	Octylphénols	X	X	X	S2
<b>BTEX</b>	Benzène	X	X	X	S3
	Ethylbenzène	X	X		
	Isopropylbenzène	X			
	Toluène	X	X		
	Xylènes (Somme o,m,p)	X	X		
<b>Chlorobenzènes</b>	Chlorobenzène (monochlorobenzène)	X			S4
	Hexachlorobenzène	X	X	X	S5
	Pentachlorobenzène	X	X	X	S6
	Trichlorobenzènes		X	X	S7
<b>Chlorophénols</b>	2,4,6 trichlorophénol	X			S8
	Pentachlorophénol	X	X	X	
<b>COHV</b>	1,2-Dichloroéthane	X	X	X	S9
	Chloroforme	X	X	X	
	Dichlorométhane	X	X	X	
	Hexachlorobutadiène	X	X	X	

<sup>47</sup> Arrêté du 31 janvier 2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets.

<sup>48</sup> Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation, 74 p.[http://circulaire.legifrance.gouv.fr/pdf/2009/03/cir\\_28431.pdf](http://circulaire.legifrance.gouv.fr/pdf/2009/03/cir_28431.pdf)

Famille	Substances	Circulaire du 5 janvier 2009 (pour le secteur industrie du traitement et du stockage des déchets)	Arrêté du 31 janvier 2008	Directive Cadre Eau	Numéro fiche
	Tétrachloroéthylène	X	X	X	
	Tétrachlorure de carbone	X		X	
	Trichloroéthylène	X		X	
<b>Diphényléthers bromés (BDE)</b>	Diphényléthers Bromés (aux 7 congénères)	X	X	X	S10
	Pentabromodiphényl-éther	X		X	
<b>HAP</b>	Anthracène	X	X	X	S11
	Benzo(g,h,i)pérylène		X	X	S12
	Naphtalène	X	X	X	S13
<b>Métaux</b>	Arsenic et ses composés	X	X	X	S14
	Cadmium et ses composés	X	X	X	S15
	Chrome et ses composés	X	X		S16
	Cuivre et ses composés	X	X		S17
	Mercure et ses composés	X		X	S18
	Nickel et ses composés	X	X	X	S19
	Plomb et ses composés	X	X	X	S20
	Zinc et ses composés	X	X		S21
<b>Organo métalliques</b>	Dibutylétain cation	X			S22
	Monobutylétain cation	X			
	Tributylétain cation	X	X	X	
<b>Pesticides</b>	Alachlore		X	X	S23
	Aldrine		X	X	S24
	Atrazine	X	X	X	S25
	Chlorfenvinphos		X	X	S26
	Chlorpyriphos		X	X	S27
	Dieldrine		X	X	S28
	Diuron	X	X	X	S29
	Isoproturon	X	X	X	
	Endosulfan		X	X	S30
	Endrine		X	X	S31
	Hexachlorocyclo-hexane (alpha isomère)	X	X		S32

Famille	Substances	Circulaire du 5 janvier 2009 (pour le secteur industrie du traitement et du stockage des déchets)	Arrêté du 31 janvier 2008	Directive Cadre Eau	Numéro fiche
	Hexachlorocyclo-hexane (gamma isomère – Lindane)	X	X		
	Isodrine		X	X	S33
	Simazine	X	X	X	S34
	Trifluraline		X	X	S35
<b>Phatalates</b>	Phtalate de di(2-éthylhexyl)(DEHP)		X	X	S36
<b>Polychloro biphényles (PCB)</b>	PCB 153	X	X		S37
<b>Autres</b>	Chloroalcanes(C10-C13)		X	X	S38

## 7.5 Méthode de mesurage émergente : l'échantillonneur passif

Dans l'objectif de répondre aux exigences réglementaires, il apparaît nécessaire de mettre au point de nouvelles techniques de mesurage. L'utilité de ces méthodes pouvant réduire les coûts et les délais de réception des résultats tout en produisant des résultats similaires aux méthodes normalisées, prend ici tout son sens.

Ci-dessous, une méthode émergente sur l'échantillonnage de micropolluants est traitée.

### 7.5.1 Introduction

Actuellement, le prélèvement journalier demeure la méthode la plus employée par les industriels afin de contrôler les rejets aqueux. Elle présente néanmoins des désavantages. En plus d'être une méthode coûteuse, seule une image d'un instant *t* des concentrations est donnée. En revanche, les échantillonneurs passifs autorisent un échantillonnage sur une plus longue période (de plusieurs jours à plusieurs mois). Une meilleure représentativité de la matrice peut alors être obtenue.

Les concentrations de certaines substances peuvent également être inférieures à la limite de quantification des méthodes normalisées employées en laboratoire. L'exposition prolongée de ces appareillages permet une accumulation des substances. Ces dernières peuvent ainsi être détectées et quantifiées à de faibles teneurs, l'accumulation jouant un rôle de préconcentration.

En fin de déploiement, une extraction est nécessaire. L'analyse des polluants se réalise au moyen des méthodes normalisées.

La mise en place des échantillonneurs passifs est aisée. Aucun mécanisme de prélèvement n'est requis. Le coût se voit donc être réduit significativement en comparaison aux échantillonneurs automatiques.

Toutefois, de nombreux paramètres (température, biofouling, etc.) impactent ces dispositifs. Il est donc nécessaire de réaliser des calibrations en amont au laboratoire et sur le terrain. A ce jour, ces calibrations réalisées sur le terrain restent peu maîtrisées en raison de l'absence de méthodes de référence.

Les échantillonneurs passifs peuvent être employés pour l'analyse d'un grand nombre de composés possédant des propriétés intrinsèques variées : des métaux, des composés organiques polaires, apolaires ou encore des organométalliques.<sup>49</sup>

<sup>49</sup> NAMIESNIK J., ZABIEGALA B., KOT-WASIK A., PARTYKA M., WASIK A, *Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, vol. 381, p. 279-301.

De nombreuses applications sont concernées par ces dispositifs <sup>50</sup> comme par exemple le screening de micropolluants, le mesurage de concentration d'exposition, la distribution spatiale de polluants ou des études de spéciation.

Enfin, depuis 2011, les échantillonneurs passifs font l'objet d'une norme (NF EN ISO 5667-23<sup>51</sup>) qui émet essentiellement des recommandations de mise en œuvre dans les eaux de surface.

Une rapide introduction à cette technique a été réalisée pour cette étude.

### 7.5.2 Principe général

Le déploiement de l'outil dans la section de mesurage s'effectue en s'appuyant sur les recommandations de la NF EN ISO 5667-23.

La migration des composés s'effectue par différence de concentration entre la matrice et la phase réceptrice (gradient de concentration). La diffusion est assurée par la concentration libre dissoute du polluant. Pour les métaux, la diffusion est assurée par la fraction dissoute mais également par la fraction liée à divers composés organiques ou inorganiques. Les polluants s'accumulent par adsorption ou absorption dans une phase réceptrice (adsorbant, polymère ou solvant, Figure 70).

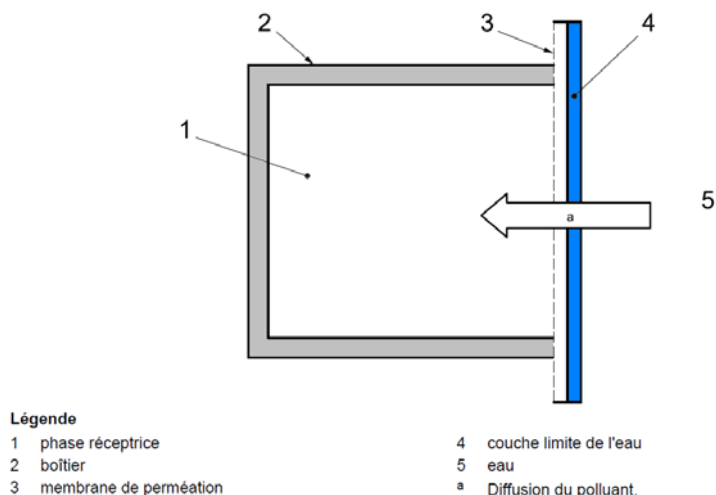


Figure 70 : Dispositif d'un échantillonneur passif (Source : NF EN ISO 5667-23, AFNOR)

La perméation au sein de la membrane se réalise en trois étapes <sup>52</sup>: l'adsorption sur la surface de la membrane, la dissolution et la diffusion des analytes à travers la membrane et enfin la désorption des analytes depuis la surface de la membrane jusqu'à la phase réceptrice. Il faut noter que la concentration des polluants au sein de cette phase réceptrice est fonction de l'accumulation des analytes mais également de leur désorption.

### 7.5.3 Appareillages

De nombreux appareillages sont disponibles, qui diffèrent selon les applications et les substances à analyser. La suite de ce paragraphe contient ainsi un focus sur des dispositifs permettant d'échantillonner des composés hydrophiles (POCIS, Figure 71), des substances hydrophobes (SPMD, Figure 71) et des métaux (DGT).

<sup>50</sup> VRANA B., MILLS G.A., ALLAN I.J., DOMINIAC E., SVENSSON K., KNUTSSON J., Morrison G., Greenwood R., *Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2005, vol. 24, p. 845-868.

<sup>51</sup> NF EN ISO 5627-23, Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 23 : Lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface

<sup>52</sup> KOT A., ZABIEGALA B., NAMIESNIK J., *Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2000, vol. 19, p. 446-459.

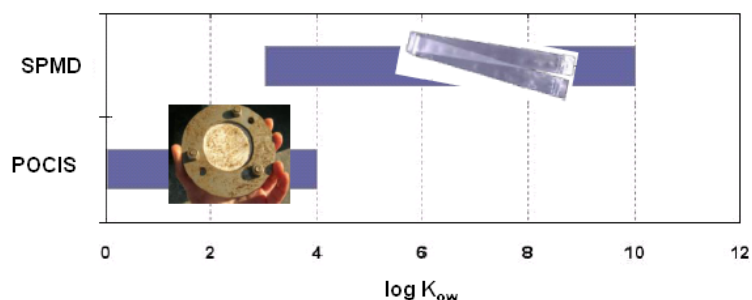


Figure 71 : Plage d'utilisation de la SPMD du POCIS (Source : AQUAREF)

### 7.5.3.1 Semi-permeable Membrane Device (SPMD)

L'échantillonneur passif SPMD a été confectionné afin d'échantillonner les composés organiques hydrophobes. Les composés ionisés et les métaux ne traversent pas la membrane<sup>53</sup>. Les composés dont le  $\log(K_{OW})$  est supérieur à 3 peuvent être échantillonnés, mais cette méthode n'est pas optimale pour les composés dont le  $K_{OW}$  est inférieur à 3<sup>53</sup>.

La SPMD, disponible dans le commerce, est la technique la plus mature à ce jour, possédant en plus de nombreux matériaux de référence. Cet échantillonneur passif a fait l'objet de plusieurs études sur des eaux usées<sup>54 55 56</sup> et une méthode validée sur les eaux usées a été réalisée par AQUAREF<sup>57</sup> dont des caractéristiques figurent dans le paragraphe suivant.

#### Appareillage et caractéristiques :

La membrane est constituée d'un tube en polyéthylène basse densité, renfermant une couche mince contenant de la trioléine (composé apolaire rencontré au sein des organismes aquatiques notamment). Le diamètre maximal des pores de la membrane est d'environ 10 Å.

En début d'exposition, l'accumulation est linéaire puis la vitesse d'accumulation décroît et, si l'exposition dure assez longtemps, un équilibre est atteint entre le milieu et la SPMD (Figure 72).

<sup>53</sup> STUER-LAURIDSEN F., *Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment*. Environmental Pollution, 2005, vol. 136, p. 503-524.

<sup>54</sup> STUER-LAURIDSEN F., KJOLHOLT J., *Identification of selected hydrophobic organic contaminants in wastewater with semipermeable membrane devices (SPMDs)*. Water Research, 2000, vol. 34, p. 3478-3482.

<sup>55</sup> WANG Y., WANG Z., Ma M., WANG C., Mo Z., *Monitoring priority pollutants in a sewage treatment process by dichloromethane extraction and triolein-semipermeable membrane device (SPMD)*. Chemosphere, 2001, vol. 43, p. 339-346.

<sup>56</sup> GOURLAY C., LORGEUX C., TUSSEAU-VUILLEMIN M.H., *Polycyclic aromatic hydrocarbon sampling in wastewaters using semipermeable membrane devices: Accuracy of time-weighted average concentration estimations of truly dissolved compounds*. Chemosphere, 2008, vol. 73, p. 1194-1200.

<sup>57</sup> AQUAREF, *Application de la SPMD pour la quantification des contaminants organiques hydrophobes dissous dans l'eau*. Réf : ME 02 - HAP/SPMD/eaux douces, marines et usées. Disponible sur <http://www.aquaref.fr/system/files/Fiche+ME2+-echantillonneurs-passifs-SPMD-corrige.pdf> (Consulté en juillet 2012).

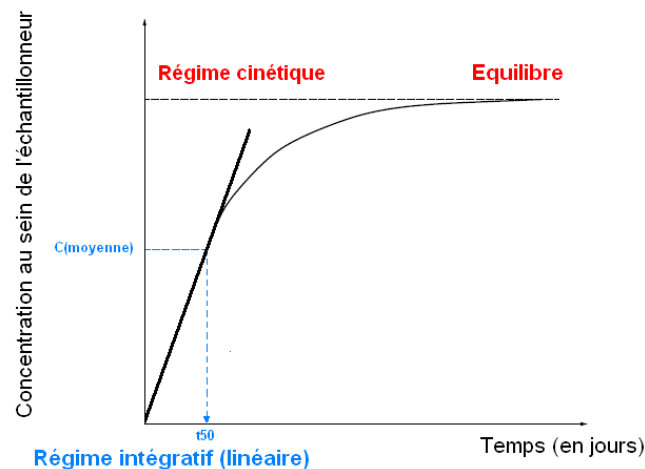


Figure 72  $t_{50}$  correspond au temps de demi-vie du dispositif.

Figure 72 : Profil d'accumulation des polluants dans un échantillonneur passif SPMD

Les conditions environnementales (température, présence de biofilm, etc.) jouent un rôle important sur l'accumulation. Il est donc indispensable d'avoir une calibration in situ avec l'utilisation de composés de référence et de performance (ou PRC).

Durant le déploiement, les SPMD sont placées dans une cage métallique (Figure 73) afin de les protéger d'éventuelles agressions extérieures et de les préserver de la lumière pour éviter tout photodégradation des contaminants accumulés.



Figure 73 : Echantillonneurs passifs SPMD (source : <http://www.est-lab.com>)

Des points sensibles sont à prendre en compte avec l'utilisation de la SPMD. Une étape de dialyse est nécessaire avant l'analyse<sup>54 55 57 58</sup>. Le traitement de l'échantillon est long et complexe. Il est également nécessaire d'obtenir divers paramètres (comme le taux d'échantillonnage ou la constante d'élimination) de chaque substance à surveiller. Ces dispositifs sont de plus sensibles au biofouling<sup>59</sup>. Dans le cas d'une utilisation pour des effluents industriels, l'encrassement de l'échantillonneur devient dès lors un paramètre encore plus critique qu'il convient de surveiller continuellement. Enfin, il existe deux facteurs limitants pour la vitesse de diffusion : la diffusion au sein de la couche limite d'eau et la diffusion au travers du film plastique<sup>60</sup>.

<sup>58</sup> TUSSEAU-VUILLEMIN M.H., GOURLAY C., LORGEUX C., MOUCHEL J.M., BUZIER R., GILBIN R., SEIDEL J.L., ELBAZ-POULICHET F., *Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin*. Science of The Total Environment, 2007, vol. 375, p. 244–256.

<sup>59</sup> RICHARDSON B. J., LAM P. K. S., ZHENG G. J., MCCLELLAN K. E., DE LUCA-ABBOTT S.B., *Biofouling confounds the uptake of trace organic contaminants by semi-permeable membrane devices (SPMDs)*. Marine Pollution Bulletin, 2002, vol. 44, p. 1372-1379.

<sup>60</sup> LORGEUX C., GOURLAY C., MOUCHEL J.M., TUSSEAU-VUILLEMIN M.H., *Teneurs en HAP biodisponibles estimés par les SPMD*. Rapport PIREN-Seine, 2005, 14 p

### 7.5.3.2 Diffusive Gradient in Thin film (DGT)

Cet échantillonneur passif (Figure 74), disponible dans le commerce, permet d'échantillonner des métaux dissous labiles (Ag, Al, Se, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn).



Figure 74 : Echantillonneur passif DGT (Source : Projet PEPS La Réunion, réf)

Des études ont été menées sur des eaux usées<sup>61 62</sup> et une méthode validée sur les eaux usées a été réalisée par AQUAREF<sup>63</sup>. Cet échantillonneur passif a de plus fait l'objet d'une accréditation en routine en Grande-Bretagne.

#### Appareillage et caractéristiques :

Le dispositif est composé d'une résine fixante (Chelex), d'un gel de diffusion, d'une membrane en polycarbonate (PC) qui limite le biofilm et d'une membrane en polyéthersulfone (PES) qui protège le gel. Le tout est installé sur un support en plastique (Figure 75).

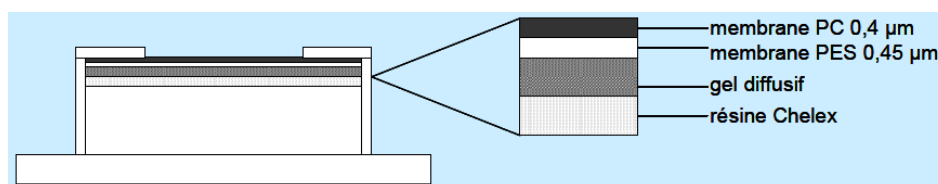


Figure 75 : Schéma d'un dispositif DGT (Source : AQUAREF)

Les cations métalliques migrent à travers le gel de diffusion et se fixent de façon irréversible sur la résine Chelex (Figure 76). L'accumulation est linéaire au cours du déploiement.

<sup>61</sup> BUZIER R., TUSSEAU-VUILLEMIN M.H, MOUCHEL J.M., *Evaluation of DGT as a metal speciation tool in wastewater*. Science of the Total Environment, 2006, vol. 358, p. 277-285.

<sup>62</sup> FAN H., SUN T., LI W., SUI D., JIN S., LIAN X., *Sodium polyacrylate as a binding agent in diffusive gradients in thin-films technique for the measurement of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> in waters*. Talanta, 2009, vol. 79, p. 1228-1232.

<sup>63</sup> AQUAREF, *Application de la DGT pour la quantification de métaux dissous labiles dans l'eau*. Réf : ME 01 : Métaux - DGT - Eaux douces, marines et usées. Disponible sur <http://www.aquaref.fr/system/files/Fiche+ME1+-+Echantillonneurs+passifs+DGT+M%C3%A9taux.pdf> (Consulté en juillet 2012).

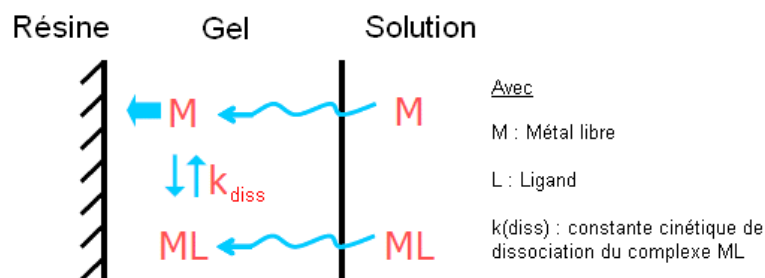


Figure 76 : Principe de diffusion des métaux à travers le gel (Source : AQUAREF)

Les DGT sont fixés sur un support exempt de métal pour éviter toute contamination. Les coefficients de diffusion pouvant varier avec la température de l'eau, celle-ci doit donc être contrôlée. En pratique et après retour de l'essai interlaboratoires réalisé par AQUAREF sur les échantillonneurs passifs, il est recommandé d'effectuer plusieurs blancs pour ce type de dispositif (la qualité du gel et des membranes pouvant se révéler variables entre deux dispositifs).

La principale incertitude sur la mesure DGT est liée à la couche limite d'eau au voisinage de la résine. De façon à éviter la formation de cette couche au voisinage du gel, il est recommandé de mettre les dispositifs dans un milieu bien agité<sup>63</sup>.

### 7.5.3.3 Polar organic chemical integrative sampler (POCIS)

L'échantillonneur passif POCIS a été conçu afin d'échantillonner les composés organiques hydrophiles ou légèrement hydrophobes ( $\log(K_{ow})$  de 0 à 3-4, Figure 71). Des PRC sont disponibles mais tous les composés ne sont pas concernés.

Il existe à ce jour peu d'études portant sur les POCIS dans les eaux usées. IRSTEA a réalisé très récemment une étude portant sur des eaux résiduaires<sup>64</sup>.

#### Appareillage et caractéristiques :

La phase réceptrice est un adsorbant situé entre deux phases de polyéthersulfone (PES) (Figure 77).

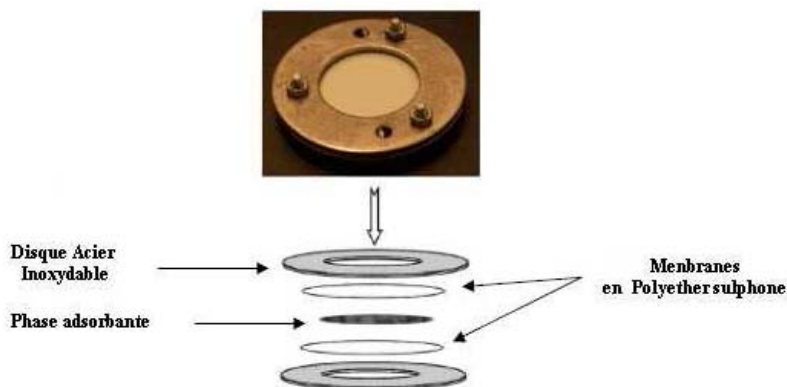


Figure 77 : Vue éclatée d'un POCIS (Source : Projet PEPS La Réunion, IFREMER, 2009)

De même que l'échantillonneur SPMD, l'accumulation s'effectue linéairement jusqu'au temps correspondant à la moitié de l'accumulation maximale dans la phase réceptrice ( $t_{50}$ ). Un équilibre est ensuite atteint entre le milieu et l'échantillonneur (Figure 72).

<sup>64</sup> MIEGE C., BUDZINSKI H., JACQUET R., SOULIER C., PELTE T., COQUERY M., *Polar organic chemical integrative sampler (POCIS): application for monitoring organic micropollutants in wastewater effluent and surface water*. Journal of Environmental Monitoring, 2012, vol. 14, p. 626-635.



Les POCIS sont disposés avec une protection (dispositif grillagé en polyéthylène ou inox, Figure 78).



Figure 78 : POCIS disposés dans un dispositif grillagé (Source : <http://www.est-lab.com>)

Le suivi de la température ainsi que de la vitesse du courant s'effectue en dehors et dans le système grillagé. En effet le taux d'échantillonnage est influencé par ces paramètres. L'utilisation de PRC permet de corriger cette influence lors de la calibration. De plus, le taux d'échantillonnage ainsi que la constante d'élimination sont également à déterminer pour chaque composé (de même qu'avec la SPMD).

#### 7.5.3.4 Conclusions et perspectives

Le tableau ci-après regroupe des avantages et des points sensibles des échantillonneurs passifs. Ces derniers points sont encore sujet à amélioration et sont donc susceptibles d'être corrigés.

Tableau 29 : Tableau synthétique des points forts et sensibles des échantillonneurs passifs

Points forts	Points sensibles
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Peut permettre d'accroître la sensibilité</li> <li>- Peut permettre de regrouper des étapes de prétraitement</li> <li>- Détection de composés non détectés par des prélèvements « classiques »</li> <li>- Variations spatiales et temporelles des polluants</li> <li>- Données représentatives en fonction du temps</li> <li>- Plusieurs familles de polluants analysables selon la nature de la phase réceptrice</li> <li>- Fraction quantifiable plus proche de la fraction biologiquement disponible</li> <li>- Détermination de la spéciation</li> <li>- Méthode efficace en screening</li> <li>- Diminution de la consommation des solvants et des réactifs, suppression de la ressource en énergie nécessaire pour les échantillonneurs classiques</li> <li>- Pas ou peu de maintenance</li> <li>- Dispositif non mécanique</li> <li>- Coût moins important</li> <li>- Utilisation sur plusieurs jours, plusieurs semaines ou plusieurs mois</li> <li>- Facile d'utilisation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas de reconnaissance dans la DCE</li> <li>- Normes à revoir en conséquence (valeurs en concentration totale)</li> <li>- Peu de documents portant sur la qualité et le contrôle qualité (fabrication, déploiement et analyse)</li> <li>- Ne donne pas de concentrations totales</li> <li>- Donne la concentration à laquelle les organismes peuvent être exposés mais sans informations sur l'assimilation par ces organismes</li> <li>- Ne sont pas des dispositifs d'alerte en cas de pics de pollution</li> <li>- Essais préalables sur site nécessaires</li> <li>- Calibration à réaliser au laboratoire, les dispositifs sont difficiles à valider</li> <li>- Encore peu d'études portant sur les effluents industriels</li> <li>- Dépendent de nombreux paramètres (température, présence d'air, durée de l'exposition, dimensions du dispositif, KOW)</li> <li>- Dispositifs sensibles au biofouling</li> <li>- Tous les dispositifs ne sont pas au même niveau de développement et de ce fait tous les composés ne sont pas analysables</li> <li>- Nécessité d'évaluer la stabilité des substances au sein des échantillonneurs passifs (déploiement et stockage)</li> <li>- Les PRC restent encore à déterminer pour de nombreux composés</li> <li>- Difficulté d'avoir des blancs maîtrisés pour les métaux</li> </ul>

La sensibilité d'une méthode analytique ne repose pas uniquement sur l'étape de l'analyse. L'échantillonnage et les étapes de prétraitement y jouent un rôle important. Développer et améliorer des techniques liées au prélèvement se révèle dans ce cas être un enjeu crucial. L'émergence des échantillonneurs passifs peut permettre de répondre à divers problématiques posées avec les méthodes de prélèvement classiques. Aux Etats-Unis et en Grande-Bretagne notamment, ces dispositifs sont utilisés et le dispositif POCIS a fait l'objet d'une accréditation.

Néanmoins, ces dispositifs sont toujours à l'étude et sont employés le plus souvent sur des eaux de surface par des laboratoires de recherche. Le manque actuel d'encadrement et de reconnaissance réglementaire ne permet pas leur propagation dans les secteurs concernés. De même, les échantillonneurs passifs ont été créés à l'origine pour tenter de représenter un organisme vivant. Or, malgré le fait que les concentrations rencontrées soient proches des fractions biodisponibles, il apparaît qu'afin de les déterminer, l'emploi d'organismes vivants soit recommandé.

Toutefois des perspectives sont entrevues. Outre le fait de rechercher des composés de référence et de multiplier les études sur le sujet, une automatisation et une miniaturisation plus poussées des dispositifs sont envisagées. La robustesse des appareillages est également un élément critique à améliorer afin de réduire les impacts environnementaux.

## 8. LES CARACTERISTIQUES DE PERFORMANCE DES METHODES

### 8.1 Incertitude associée à un résultat de mesurage :

La question que tout le monde se pose face à un résultat de mesurage ou d'essai est la suivante : quelle confiance puis-je avoir dans ce résultat ?

L'incertitude a donc pour but de « chiffrer cette confiance » ; elle traduit la dispersion des valeurs associées au mesurande. Elle doit être établie de manière raisonnable et s'exprime sous forme d'un écart-type. Le but ultime de cette incertitude est de fixer un intervalle que l'on aimerait le plus étroit possible et dont on espère que la valeur vraie du mesurande y soit incluse.

L'incertitude associée au résultat d'un mesurage reflète l'impossibilité de connaître exactement la valeur du mesurande, du fait de l'existence possible de différentes sources d'erreurs plus ou moins identifiées : échantillonnage non représentatif (échantillonnage temporel, spatial, statistique), effet des conditions d'environnement, performances métrologiques du matériel de mesurage, biais introduits par l'opérateur, les incertitudes propres aux étalons et matériaux de référence, approximations dans la procédure de mesurage, etc.<sup>65</sup>.

L'incertitude de mesure comprend, en général, plusieurs composantes. Certaines peuvent être évaluées à partir de la distribution statistique des résultats de séries de mesurages et peuvent être caractérisées par des écarts-types expérimentaux. Les autres composantes, qui peuvent aussi être caractérisées par des écarts-types, sont évaluées en admettant des distributions de probabilité, d'après l'expérience acquise ou d'après d'autres informations.

Il existe plusieurs approches d'estimation d'incertitude : la méthode de référence internationale du GUM (Guide for Uncertainty Measurement) et d'autres méthodes (norme ISO 5725-2<sup>66</sup>, XPT90-220<sup>67</sup>) ou approches en accord avec le GUM. En France la norme XPT90-220 à laquelle se réfère la plupart des laboratoires d'analyses de l'eau décrit principalement 3 démarches d'estimation des incertitudes :

- *GUM* : Approche analytique nécessitant une description mathématique de la méthode d'analyse et l'estimation des incertitudes types de chaque source d'incertitude identifiée pour la méthode.
- *Carte de contrôle* : Approche globale qui permet grâce à l'analyse régulière d'un échantillon de référence d'estimer la variabilité des résultats au sein du laboratoire.
- *Essais Interlaboratoires* : Les résultats obtenus aux essais interlaboratoires peuvent aussi être utilisés pour l'estimation de l'incertitude.

Une note pédagogique « Résultats de mesures et incertitude » a été élaborée en 2008 par AQUAREF. Elle est accessible sous <http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/estimation-un-resultat-de-mesure-et-de-son-incertitude-note-pedagogique>.

Nous présentons dans les paragraphes qui suivent ces trois approches couramment utilisées dans le domaine des mesurages de polluants.

---

<sup>65</sup> Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesure associée aux systèmes de mesure automatiques de gaz, Jan 2004, Disponible sur [http://www.lne.fr/publications/guide\\_incertitude\\_mesure\\_gaz.pdf](http://www.lne.fr/publications/guide_incertitude_mesure_gaz.pdf)

<sup>66</sup> ISO 5725 Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure

<sup>67</sup> XP T90-220 Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes d'analyse physico-chimiques

## 8.1.1 Budget d'incertitudes (approche GUM)

Cette approche est fondée sur le fait qu'il existe explicitement un modèle du processus de mesurage. On rappelle que ce modèle est équivalent à une expression mathématique décrivant la façon dont sont utilisées toutes les informations dont disposent l'expérimentateur (série de lectures de l'instrument, valeur d'une correction lue dans un certificat d'étalonnage, le mesurage de l'estimation des effets d'une grandeur d'influence...).

L'évaluation de l'incertitude de mesure est un processus comportant plusieurs étapes<sup>68</sup> :

- La modélisation du mesurage:
- La valeur à mesurer et les grandeurs qui interviennent dans le processus de mesurage doivent être clairement définies. En effet, souvent la valeur du mesurande n'est pas déterminée directement mais à partir d'autres grandeurs, lesquelles peuvent être des constantes, des corrections d'erreurs systématiques, des grandeurs mesurées ou calculées à partir d'autres paramètres.

Une liste des sources significatives d'incertitude doit être dressée. Pour cela il est habituellement pratique de commencer par écrire l'équation de base utilisée pour calculer le mesurande. Dans cette équation, tous les paramètres peuvent avoir une incertitude associée à leur valeur qui contribuera à l'incertitude globale du résultat de mesurage. Mais il convient de prendre également en compte d'autres sources qui n'apparaissent pas explicitement dans l'expression utilisée pour calculer le résultat du mesurage, et qui, cependant, ont une influence sur le résultat (par exemple les conditions d'environnement, les interférents présents dans la matrice).

Une fois les sources d'incertitude significatives identifiées, une relation fonctionnelle reliant la valeur du mesurande aux paramètres dont il dépend est établie. Cette relation fonctionnelle, qui modélise le processus de mesurage, est exprimée dans la mesure du possible sous forme d'une équation mathématique. Cependant dans certains cas, elle peut être indéterminée ou trop complexe pour être écrite explicitement. La quantification de l'incertitude de mesure s'appuie alors sur l'utilisation des résultats d'essais inter laboratoires.

- **La quantification des composantes de l'incertitude :**

Après avoir modélisé le processus de mesurage, chaque source d'incertitude est évaluée pour obtenir sa contribution à l'incertitude globale.

La quantification de l'incertitude associée à chaque source peut se faire de façon statistique à partir d'observations répétées ; elle peut être aussi obtenue à partir d'autres sources d'information, par exemple à partir de certificats d'étalonnage, de spécifications de constructeurs sur le matériel, de résultats de mesurages antérieurs ou de la connaissance des matériels.

- **Le calcul de l'incertitude composée**

L'incertitude composée est obtenue par combinaison des composantes individuelles de l'incertitude, en appliquant la loi de propagation des incertitudes. Avant d'être combinées, les contributions doivent être exprimées sous forme « d'incertitude-types », grandeurs homogènes à des écarts-types.

Enfin à partir de l'incertitude-type composée est déterminée en général une « incertitude élargie » égale au produit de l'incertitude-type composée par un facteur d'élargissement. Ce dernier est choisi en fonction du niveau de confiance requis, et si l'incertitude composée est fondée sur des observations statistiques, en fonction du nombre de degrés de liberté.

Dans la plupart des cas il est fixé à 2, ce qui correspond à un niveau de confiance de 95% dans le cas d'une loi normale (gaussienne).

---

<sup>68</sup> Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesure associée aux systèmes de mesure automatiques de gaz, Jan 2004, disponible sur : [http://www.lne.fr/publications/guide\\_incertitude\\_mesure\\_gaz.pdf](http://www.lne.fr/publications/guide_incertitude_mesure_gaz.pdf)  
Etude RECORD n°11-0142/1A

L'approche GUM est rare dans le domaine de l'eau car la décomposition mathématique totale d'un processus de mesurage est complexe et les calculs résultants longs.

### 8.1.2 Carte de contrôle (approche ISO 5725, XPT90-220)

Le principe est d'analyser un témoin (matériau synthétique ou un matériau de référence) comme un échantillon dans le temps pour une concentration donnée.

L'étude de l'incertitude revient à l'étude de la reproductibilité interne de la méthode  $S_R$  interne.

Cette approche, découlant de l'exploitation des cartes de contrôle du processus de mesurage, réalisées à partir de l'analyse de solutions synthétiques/matériaux de références certifiés, caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient être observée en cas de nouvelle analyse de l'échantillon par le même laboratoire d'analyses dans un délai compatible avec sa conservation.

Si elle est réalisée sur un matériau de référence représentatif de la matrice à un niveau de concentration, l'incertitude est exploitable directement à ce niveau de concentration. Si elle est réalisée sur un matériau synthétique à un niveau de concentration, l'incertitude représente a priori une incertitude minimisée qui ne tient pas compte entre autre de l'effet matrice de l'échantillon à ce niveau de concentration. La valeur d'incertitude ainsi déterminée n'est utilisable qu'au(x) niveau(x) de concentration étudié(s).

Le détail des opérations à mettre en place en vue d'évaluer l'incertitude de mesure par cette approche est développé dans la norme XP T 90-220.

### 8.1.3 Essais interlaboratoires (approche ISO 5725, XPT90-220)

*Note : Les comparaisons interlaboratoires dans le domaine de l'eau ne couvrent pas l'ensemble de la chaîne de mesurage, ils portent uniquement sur l'étape analytique. Dans le domaine de l'émission atmosphérique, les comparaisons interlaboratoires couvre toute la chaîne de mesurage.*

Dans le cas des mesurages il n'est pas possible de réaliser des essais de répétabilité selon les pratiques usuelles de l'analyse. En effet pour déterminer la répétabilité de la méthode de prélèvement il conviendrait que l'effluent gazeux à caractériser ne varie pas dans le temps. Or, le processus de production est nécessairement variable. Pour approcher cette notion de répétabilité il est proposé que la même équipe de mesurage réalise au moins deux prélèvements simultanés du même effluent. Nous obtenons donc des résultats et une dispersion appelée répétabilité déterminée à travers l'écart-type  $s_r$  mais qui correspond plutôt à une dispersion intra-laboratoire.

Lorsque plusieurs laboratoires réalisent des mesurages simultanément sur un même conduit la dispersion des résultats est appelée dispersion interlaboratoire estimée à partir de l'écart-type  $s_L$ .

L'écart-type de reproductibilité de la méthode, désigné par  $S_R$  est donné par l'expression :

$$\text{Incertainde type de reproductibilité } S_R \text{ d'après l'ISO 5725-2 : } S_R^2 = S_L^2 + S_r^2$$

Divers référentiels normatifs sont appliqués pour la caractérisation de la fidélité d'une méthode :

- NF ISO 5725 Exactitude (Justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesurage
- ISO/TS 21748 Lignes directrices relatives à l'utilisation d'estimation de la répétabilité, de la reproductibilité et de la justesse dans l'évaluation de l'incertitude de mesure
- Guide ISO 43 Essais d'aptitude des laboratoires par inter comparaison
- NF ISO 13528 Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaison inter laboratoires

Quelle que soit l'approche envisagée, il est nécessaire d'étudier le processus d'analyse de façon à mettre en évidence et identifier les facteurs qui influencent le résultat de l'analyse.

Dans l'approche intra laboratoire, on utilise toutes les informations disponibles au sein du laboratoire, éventuellement on est amené à organiser des expériences pour répéter tout ou partie du processus de mesurage de façon à estimer la répétabilité ou, préférentiellement, la fidélité intermédiaire (telle que définie dans la norme NF ISO 5725-3) du processus. La question principale qu'il faut se poser dans cette démarche concerne l'existence d'un modèle mathématique (tel que précisé dans le GUM ou NF ENV 13005) qui établit une relation fonctionnelle entre les grandeurs d'entrée du modèle et la grandeur de sortie, l'estimation du mesurande<sup>69</sup>.

Si l'on n'a pu établir ce modèle, il est alors nécessaire d'organiser une ou plusieurs expériences, où l'on fait varier tous les facteurs qui ont été identifiés comme ayant une influence sur le résultat de l'analyse. En observant la dispersion des valeurs ainsi obtenues, on peut estimer la reproductibilité du processus d'analyse. Bien évidemment, à cette reproductibilité, il est important d'ajouter une composante liée à la justesse qui peut être estimée, en utilisant des matériaux de référence certifiés, des comparaisons avec une méthode de référence, etc.

## 8.2 Dispositifs de surveillance des rejets

### 8.2.1 Rejets atmosphériques : système européen d'approbation de type / certification (cf. EN 15267) : un outil précieux de vérification de la capacité métrologique des appareils

Le Comité Technique CEN/TC 264 «Qualité de l'air» a élaboré des normes pour la certification des systèmes de mesurage automatisés (AMS) visant à surveiller les émissions de sources fixes et la qualité de l'air ambiant. Il s'agit de la série des normes EN 15267 :

- EN 15267-1, *Qualité de l'air — Certification des systèmes de mesurage automatisés — Partie 1 : Principes généraux* ;
- EN 15267-2, *Qualité de l'air — Certification des systèmes de mesurage automatisés — Partie 2 : Évaluation initiale du système de gestion de la qualité des fabricants d'AMS et surveillance après certification du procédé de fabrication* ;
- EN 15267-3, *Qualité de l'air — Certification des systèmes de mesurage automatisés — Partie 3 : Spécifications de performance et procédures d'essai pour systèmes de mesurage automatisés des émissions de sources fixes* ;

Cette certification de produit inclut les quatre étapes séquentielles suivantes :

- essais de performance d'un AMS ;
- évaluation initiale du système de management de la qualité du fabricant de l'AMS ;
- certification ;
- surveillance du produit après certification.

La présente Norme européenne définit les critères de performance et les procédures des essais de performance des AMS visant à surveiller les émissions de sources fixes. Les essais s'appliquent aux systèmes de mesurage complets.

L'évaluation globale dans le but d'une certification est un *contrôle de conformité* tandis que l'évaluation de performance par rapport à des critères de performance spécifiés consiste en *des essais de performance*.

La présente Norme européenne définit les procédures détaillées couvrant les exigences QAL1 de l'EN 14181.

En outre, elle fournit des données d'entrée pour QAL3.

---

<sup>69</sup> Techniques de l'ingénieur p.10  
Etude RECORD n°11-0142/1A

### 8.2.1.1 Caractéristiques de performance

Une combinaison d'essais en laboratoire et d'essais sur site est détaillée dans cette Norme européenne.

Les essais en laboratoire servent à évaluer si un AMS peut satisfaire, dans des conditions contrôlées, à des critères de performance spécifiés. Les essais sur site, sur une période minimale de trois mois, servent à évaluer si un AMS peut continuer à fonctionner et satisfaire aux critères de performance concernés dans une application réelle.

Les essais sur site sont effectués sur un procédé industriel représentatif de l'application prévue pour l'AMS faisant l'objet de la demande de certification du constructeur.

Les caractéristiques de performance principales d'un AMS sont :

- le temps de réponse ;
- l'écart-type de répétabilité au point zéro et en concentration ;
- l'écart de linéarité en laboratoire et en conditions sur site ;
- la dérive au zéro et au point d'échelle en laboratoire et en conditions sur site ;
- l'influence de la température ambiante ;
- l'influence de la pression du gaz prélevé ;
- l'influence du débit du gaz prélevé pour les AMS extractifs ;
- l'influence des variations de tension ;
- l'influence des vibrations ;
- la sensibilité croisée avec les éventuels interférents autres que le composant mesuré, contenus dans les effluents gazeux ;
- la déviation du faisceau de mesurage des AMS in situ ;
- le rendement de conversion pour les AMS de NO<sub>x</sub> ;
- les facteurs de réponse ;
- la performance et l'exactitude de l'AMS par rapport à une méthode de référence normalisée (SRM) en conditions sur site ;
- l'intervalle de maintenance en conditions sur site ;
- la disponibilité en conditions sur site ; et
- la reproductibilité en conditions sur site.

La qualité des matériaux de référence ou de substitution utilisés dans le cadre de QAL3 pour les AMS mesurant les particules est également évaluée.

### 8.2.1.2 Gamme de mesure certifiée

L'étendue de mesure certifiée pour laquelle l'AMS doit être soumis à essai doit comprendre des valeurs minimales et maximales. L'étendue doit être adaptée à l'application prévue de l'AMS. L'étendue de mesure certifiée doit être spécifiée comme suit :

- pour les incinérateurs de déchets, la plage commence généralement à zéro si l'AMS peut mesurer le zéro, jusqu'à une valeur ne dépassant pas 1,5 fois la valeur limite d'émission (VLE) en moyenne journalière ;
- pour les grandes installations de combustion, la plage commence généralement à zéro si l'AMS peut mesurer le zéro, jusqu'à une valeur ne dépassant pas 2,5 fois la valeur limite d'émission (VLE) en moyenne journalière ;

- pour les autres installations, l'étendue de mesure certifiée est en rapport avec la valeur limite d'émission correspondante ou toute autre exigence liée à l'application prévue.

L'AMS doit pouvoir mesurer les valeurs instantanées dans une plage représentant au moins 2 fois la limite supérieure de l'étendue de mesure certifiée afin de mesurer les valeurs semi-horaires. Lorsqu'il est nécessaire d'utiliser plusieurs réglages de plages de mesures sur l'AMS pour satisfaire à cette exigence, ces plages supplémentaires nécessiteront des essais supplémentaires.

NOTE 1 : Outre les étendues de mesure certifiées indiquées ci-avant, les constructeurs peuvent choisir des plages supplémentaires dépassant l'étendue de mesure certifiée.

NOTE 2 : Les constructeurs peuvent choisir d'autres plages pour des applications différentes. Si un AMS est soumis à essai par exemple pour une utilisation sur des incinérateurs de déchets, il peut également être utilisé sur des grandes installations de combustion si les plages supplémentaires sont soumises à essai.

### 8.2.1.3 Procédures de test

Le laboratoire d'essai doit réaliser tous les essais applicables sur deux AMS identiques. Ces deux AMS doivent être soumis à des essais en laboratoire et sur site. Les AMS pour composants multiples doivent satisfaire aux critères de performance relatifs à chaque composant mesuré lorsque tous les éléments fonctionnent simultanément.

Le laboratoire d'essai doit évaluer la performance de l'AMS dans l'étendue de mesure certifiée la plus basse possible pour l'application prévue choisie par le constructeur. Si l'AMS est prévu pour une utilisation dans des installations industrielles exigeant une surveillance des plages de mesures plus étendues, le laboratoire d'essai doit réaliser certains essais supplémentaires afin de démontrer une performance satisfaisante sur des plages plus étendues.

Ces essais supplémentaires doivent au moins inclure des évaluations du temps de réponse, l'écart de linéarité et de la sensibilité croisée.

Les exigences minimales d'essai sont spécifiées aux Articles 10 à 13 de la norme NF EN 15267-3.. Les essais sont répartis en deux types d'exigences, les exigences générales applicables à tous les AMS et les exigences spécifiques au composant mesuré.

Elles comprennent :

- la description de la méthode d'essai ;
- la procédure d'évaluation ;
- l'évaluation de la performance par rapport au critère de performance applicable ; et
- des informations sur un éventuel équipement d'essai particulier.

Si un essai nécessite au moins deux cycles d'essai et si l'AMS satisfait au critère de performance par un facteur d'au moins deux pour le premier essai, tout essai ultérieur portant sur cette caractéristique de performance peut être omis.

Si un essai nécessite plusieurs indications, la moyenne de ces indications doit être établie. Si un essai doit être répété (plusieurs cycles d'essai), les moyennes de chacun des cycles d'essai doivent être déterminées et doivent satisfaire aux critères de performance applicables.

### 8.2.1.4 Critères de recevabilité

L'Article 8 définit les critères de performance des AMS spécifiques aux composants mesurés. Les valeurs des paramètres individuels indiquées dans ces sections sont exprimées sous la forme d'un pourcentage de la limite supérieure de l'étendue de mesure certifiée de l'AMS soumis à essai, à l'exception de la disponibilité et de la fonction d'étalonnage.

Lorsque les réglementations spécifient des exigences d'incertitude, l'AMS doit satisfaire aux critères de performance individuels spécifiés dans le présent document ainsi qu'aux exigences d'incertitude requises par les réglementations applicables. Le budget d'incertitude doit être déterminé à l'aide de la procédure décrite à l'Annexe E de la NF EN 15267-3.



#### 8.2.1.4.1 Critères pour les AMS mesurant les gaz

Les AMS conçus pour mesurer des composants mesurés gazeux doivent satisfaire aux critères de performance spécifiés dans les Tableaux 30 et 31. Les écarts maximaux admissibles (en valeurs absolues) des signaux mesurés sont exprimés sous la forme d'une concentration volumique (fraction volumique) pour les AMS mesurant la teneur en oxygène et en pourcentage de la limite supérieure de l'étendue de mesure certifiée pour les autres gaz.

Pour les AMS mesurant l'humidité afin de fournir des données corrigées pour ramener à des conditions sèches, l'humidité doit être incluse comme un composant mesuré et l'AMS doit satisfaire aux critères de performance spécifiés dans les Tableaux 30 et 31.

Le Tableau 30 répertorie les critères de performance soumis à essai dans le laboratoire. Le Tableau 31 répertorie les critères de performance soumis à essai pendant le test de trois mois sur le terrain.

Tableau 30 : Critères de performance des AMS surveillant les gaz pendant les essais en laboratoire

Caractéristiques de performance	Critères de performance		Paragraphe de l'essai
	Gaz excepté O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
Temps de réponse	≤ 200 s ≤ 400 s pour NH <sub>3</sub> , HCl et HF	≤ 200 s	10.9
Écart-type de répétabilité au point zéro	≤ 2,0 % <sup>a)</sup>	≤ 0,20 % <sup>b)</sup>	10.10
Écart-type de répétabilité au point d'échelle	≤ 2,0 % <sup>a)</sup>	≤ 0,20 % <sup>b)</sup>	10.11
Écart de linéarité	≤ 2,0 % <sup>a)</sup>	≤ 0,20 % <sup>b)</sup>	10.12
Influence de la variation de la température ambiante par rapport à la valeur nominale à 20 °C dans la plage spécifiée au point zéro	≤ 5,0 % <sup>a)</sup>	≤ 0,50 % <sup>b)</sup>	10.14
Influence de la variation de la température ambiante par rapport à la valeur nominale à 20 °C dans la plage spécifiée au point d'échelle	≤ 5,0 % <sup>a)</sup>	≤ 0,50 % <sup>b)</sup>	10.14
Influence de la pression du gaz prélevé au point d'échelle, pour une variation de pression Δp de 3 kPa	≤ 2,0 % <sup>a)</sup>	≤ 0,20 % <sup>b)</sup>	10.15
Influence du débit du gaz prélevé sur un AMS extractif pour une spécification particulière du constructeur	≤ 2,0 % <sup>a)</sup>	≤ 0,20 % <sup>b)</sup>	10.16
Influence de la tension, à – 15 % au-dessous et à + 10 % au-dessus de la tension d'alimentation nominale	≤ 2,0 % <sup>a)</sup>	≤ 0,20 % <sup>b)</sup>	10.17
Influence des vibrations	≤ 2,0 % <sup>a)</sup>	≤ 0,20 % <sup>b)</sup>	10.18
Sensibilité croisée	≤ 4,0 % <sup>a)</sup>	≤ 0,40 % <sup>b)</sup>	10.19
Déviations du faisceau de mesure de l'AMS <i>in-situ</i>	≤ 2,0 % <sup>a)</sup>	—	10.20
Rendement de conversion de l'AMS mesurant les NO <sub>x</sub>	≥ 95,0 %	—	10.21
<p>a) Valeur exprimée en pourcentage de la limite supérieure de l'étendue de mesure certifiée.</p> <p>b) Pourcentage exprimé en concentration volumique d'oxygène (fraction volumique).</p>			

Tableau 31 : Critères de performance des AMS surveillant les gaz pendant les essais sur site

Caractéristiques de performance	Critères de performance		Paragraphe de l'essai
	Gaz excepté O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
Coefficient de détermination de la fonction d'étalonnage, R <sup>2</sup>	≥ 0,90	≥ 0,90	12.1
Temps de réponse	≤ 200 s ≤ 400 s pour NH <sub>3</sub> , HCl et HF	≤ 200 s	12.2
Écart de linéarité	≤ 2,0 % <sup>a)</sup>	≤ 0,20 % <sup>b)</sup>	12.4
Intervalle de maintenance minimal	8 jours	8 jours	12.4
Dérive au zéro dans l'intervalle de maintenance	≤ 3,0 % <sup>a)</sup>	≤ 0,20 % <sup>b)</sup>	12.5
Dérive au point d'échelle dans l'intervalle de maintenance	≤ 3,0 % <sup>a)</sup>	≤ 0,20 % <sup>b)</sup>	12.5
Disponibilité	≥ 95,0 %	≥ 98,0 %	12.6
Reproductibilité, R <sub>f</sub>	≤ 3,3 % <sup>a)</sup>	≤ 0,20 % <sup>b)</sup>	12.7
<i>a) Valeur exprimée en pourcentage de la limite supérieure de l'étendue de mesure certifiée.</i> <i>b) Pourcentage exprimé en concentration volumique d'oxygène (fraction volumique).</i>			

**Pour le carbone organique total :**

Les AMS conçus pour mesurer le carbone organique total doivent satisfaire aux critères de performance spécifiés dans les Tableaux 30 et 31.

En outre, les critères de performance relatifs à l'effet de l'oxygène et aux facteurs de réponse spécifiés dans le Tableau 32 doivent être appliqués.

Tableau 32 : Critères de performance des AMS mesurant le carbone organique total (TOC) pendant les essais en laboratoire

Caractéristiques de performance	Critères de performance
Effet de l'oxygène	≤ 2,0 % <sup>a)</sup>
Plage des facteurs de réponse :	
méthane	0,90 à 1,20
hydrocarbures aliphatiques	0,90 à 1,10
hydrocarbures aromatiques	0,80 à 1,10
dichlorométhane	0,75 à 1,15
alcools aliphatiques	0,7 à 1,0
esters et cétones	0,7 à 1,0
acides organiques	0,5 à 1,0
<i>a) Valeur exprimée en pourcentage de la limite supérieure de l'étendue de mesure certifiée.</i>	

NOTE 1 : L'EN 12619 et l'EN 13526 spécifient les critères de performance y compris les facteurs de réponse des analyseurs de TOC utilisant la détection à ionisation de flamme (FID), notamment lorsque la FID est utilisée comme SRM. Toutefois, les critères de performance définis dans la présente Norme européenne s'appliquent à toute technique pouvant servir à mesurer le TOC ou un substitut du TOC. Par exemple, d'autres techniques, comme l'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR), peuvent servir à mesurer le TOC si l'AMS utilisant d'autres techniques satisfait aux critères de performance.

NOTE 2 Le TOC est mesuré en tant que carbone organique volatil tel que défini dans l'EN 12619.

### AMS mesurant les particules :

Les AMS conçus pour mesurer des particules doivent satisfaire aux critères de performance développés dans les Tableaux 33 et 34. Les écarts maximaux admissibles (en valeurs absolues) des signaux mesurés sont exprimés en pourcentage de la limite supérieure de l'étendue de mesure certifiée.

Le Tableau 33 répertorie les critères de performance soumis à essai dans le laboratoire. Le Tableau 34 répertorie les critères de performance soumis à essai pendant la période d'essai sur trois mois.

NOTE : Le temps de réponse ne s'applique pas aux techniques de mesurage discontinu comme l'atténuation de rayonnement bêta.

Tableau 33 : Critères de performance des AMS surveillant les particules pendant les essais en laboratoire

Caractéristiques de performance	Critères de performance	Paragraphe de l'essai
Temps de réponse	≤ 200 s	10.9
Écart-type de répétabilité au zéro	≤ 2,0 % <sup>a)</sup>	10.10
Écart-type de répétabilité au point d'échelle	≤ 5,0 % <sup>b)</sup>	10.10
Écart de linéarité	≤ 3,0 % <sup>a)</sup>	10.12
Dérive au zéro due à la variation de la température ambiante à partir de 20 °C dans les limites de la plage spécifiée	≤ 5,0 % <sup>a)</sup>	10.14
Dérive au point d'échelle due à la variation de la température ambiante à partir de 20 °C dans les limites de la plage spécifiée	≤ 5,0 % <sup>a)</sup>	10.14
Influence de la tension, à + 15 % et à - 10 % par rapport à la tension d'alimentation nominale	≤ 2,0 % <sup>a)</sup>	10.17
<p>a) Valeur exprimée en pourcentage de la limite supérieure de l'étendue de mesure certifiée.</p> <p>b) Pourcentage de la valeur limite d'émission.</p>		

Les matériaux de référence doivent être estimés appropriés pour la réalisation d'un essai de linéarité AST.

Tableau 34 : Critères de performance des AMS surveillant les particules pendant les essais sur site

Caractéristiques de performance	Critères de performance	Paragraphe de l'essai
Coefficient de détermination de la fonction d'étalonnage, $R^2$	$\geq 0,90$	12.1
Temps de réponse	$\leq 200$ s	12.2
Écart de linéarité	$\leq 3,0$ %	12.3
Intervalle de maintenance minimal	8 jours	12.4
Dérive au zéro dans l'intervalle de maintenance	$\leq 3,0$ %	12.5
Dérive au point d'échelle dans l'intervalle de maintenance	$\leq 3,0$ %	12.5
Disponibilité	$\geq 95,0$ %	12.6
Reproductibilité, $R_T$		
— pour les concentrations $> 20$ mg/m <sup>3</sup>	$\leq 2,0$ %	12.7
— pour les concentrations $\leq 20$ mg/m <sup>3</sup>	$\leq 3,3$ %	

## 8.2.2 Rejets aqueux : système européen de vérification de la capacité métrologique des appareils en élaboration

Actuellement les sujets internationaux normatifs sur le mesurage en continu ont depuis 2009 - 2010 repris une activité soutenue. La réunion européenne du CEN TC 230 "Analyse de l'eau" en mai 2010 a été l'occasion d'aborder ce thème via une proposition Anglaise déjà abordée en 2009. Cette proposition consiste à élaborer des normes basées sur les documents normatifs anglais et les normes européennes existantes pour la certification de matériel de mesurage en continu dans le domaine de l'eau. Le but serait de confirmer qu'un produit (systèmes automatisés, analyseurs en ligne, analyseurs portables) répond aux exigences définies.

L'objectif est ainsi d'adapter les normes EN 15267-1 et -2 (Certification des systèmes de mesurage automatisés - élaborés au sein du TC 264 "Qualité de l'air") au CEN TC 230 pour le domaine de l'eau après la réalisation de trois normes sur les exigences de performances des analyseurs et échantillonneurs automatisés (en se basant sur les normes nationales existantes, notamment BSI, et l'EN ISO 15839).

La position générale des membres du CEN TC 230 et notamment celle de la France est favorable tout en restant vigilant quant à l'adaptation de ces normes destinées à la qualité de l'air pour le domaine de l'eau.

Une instance de travail européenne a été activée, il s'agit du CEN TC 230/WG4 "Performance Requirements for Water Monitoring Equipment" à laquelle les membres de la commission AFNOR T90L "Qualité de l'eau – Mesure en continu" présidé par le LNE y participe.

Les travaux consistent à produire dans un avenir proche les normes suivantes :

- EN 16479-1 : *Qualité de l'eau – Exigences de performance et procédures de conformité pour les équipements de surveillance de l'eau- Partie 1 : Echantillonneurs automatiques pour eau et eaux résiduaires*
- EN 16479-2 : *Qualité de l'eau – Exigences de performance et procédures de conformité pour les équipements de surveillance de l'eau- Partie 2 : Analyseurs en ligne*
- EN 16479-3 : *Qualité de l'eau – Exigences de performance et procédures de conformité pour les équipements de surveillance de l'eau- Partie 3 : Analyseurs portatifs*

Ces projets prévoient la réalisation d'un test de conformité à différents niveaux :

- par un constructeur ou un fournisseur (auto-déclaration de conformité),
- par un utilisateur ou un acheteur (acceptation commerciale),
- par un organisme indépendant (certification du produit).

A ce jour, seul le projet EN 16479-1 est relativement bien avancé. Le détail de ce projet est présenté en §.7.4.1.3.

Quant aux autres, les discussions portent sur les paramètres à présenter dans ces normes, les exigences de performance et les conditions de tests.

Les premières orientations pour le projet de norme EN 16479-2 (analyseurs en ligne) sont de couvrir les analyseurs en ligne susceptibles d'analyser les paramètres suivants :

Tableau 35 : Domaine d'application en fonction de la matrice

Determinand	Units	Untreated waste water	Treated waste water	Surface waters	Ground water <sup>a</sup>	Estuarine/coastal waters <sup>b</sup>
Ammonia <sup>c</sup>	mg l <sup>-1</sup> NH <sub>3</sub>	< 300	< 20	< 5	< 5	< 0,2
Chlorine (total)	mg l <sup>-1</sup>	N/A	< 1	< 0,1	< 0,1	N/A
Chlorophyll <i>a</i>	µg l <sup>-1</sup> Chl <i>a</i>	N/A	N/A	< 200	N/A	< 100
Chemical oxygen demand (COD)	mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	< 4 000	< 250	N/A	N/A	N/A
Conductivity <sup>d</sup>	µS/cm	< 500	< 500	< 1 000	< 1 000	< 0,1 to 40 mS/cm
Dissolved oxygen	% saturation	< 100	< 100	< 200	< 200	< 200
Free cyanide	mg l <sup>-1</sup>	< 1	< 1	< 1	< 1	N/A
Nitrate	mg l <sup>-1</sup> N	< 350	< 50	< 50	< 25	< 1
Nitrite	mg l <sup>-1</sup> N	< 10	< 10	< 2	< 2	< 0,05
Orthophosphate	mg l <sup>-1</sup> P	< 50	< 5	< 2	< 2	< 0,1
pH	pH units	2 to 12	4 to 10	< 10	< 10	< 10
Temperature	°C	< 50	< 30	< 30	< 20	< 25
Total organic carbon (TOC)	mg l <sup>-1</sup> C	< 1 000	< 100	< 20	< 5	< 20
Total arsenic	µg l <sup>-1</sup>	< 100	< 10	< 5	< 200	< 6
Total cadmium	µg l <sup>-1</sup>	< 20	< 1	< 1	< 20	< 1
Total copper	µg l <sup>-1</sup>	< 120	< 50	< 40	< 200	< 40
Total lead	µg l <sup>-1</sup>	< 60	< 5	< 5	< 500	< 1
Total mercury	µg l <sup>-1</sup>	< 1	< 1	< 1	< 1	< 0,2
Total nickel	µg l <sup>-1</sup>	< 100	< 50	< 20	< 50	< 5
Total phosphorus	mg l <sup>-1</sup> P	< 50	< 5	< 2	< 2	< 0,1
Total oxidized nitrogen (TON)	mg l <sup>-1</sup> N	< 350	< 50	< 50	< 25	< 1
Turbidity	FTU	< 2 000	< 50	< 500	N/A	< 500

<sup>a</sup> Mine water may contain significantly elevated levels of some determinands compared to other ground waters.

<sup>b</sup> Estuarine and coastal tidal environments can be physically and chemically demanding on water quality monitors. Instrumentation challenges in these waters include changes in salinity over the tidal cycle, high suspended sediment which creates an abrasive environment, highly variable water velocities due to tides and biological fouling.

<sup>c</sup> Ammonia as total ammoniacal nitrogen.

<sup>d</sup> Conductivity in the mS/cm range may be common in saline waters.

Quant au projet de norme EN 16479-3 (analyseurs portables), les discussions portent sur les mêmes paramètres mais avec des exigences de performance et des conditions de tests qui pourront être différentes.

La parution de ces normes est envisageable :

- dès 2013/2014 pour EN 16479-1 : *Qualité de l'eau – Exigences de performance et procédures de conformité pour les équipements de surveillance de l'eau- Partie 1 : Echantillonneurs automatiques pour eau et eaux résiduaires ;*
- et en 2014/2015 pour EN 16479-2 : *Qualité de l'eau – Exigences de performance et procédures de conformité pour les équipements de surveillance de l'eau- Partie 2 : Analyseurs en ligne* et EN 16479-3 : *Qualité de l'eau – Exigences de performance et procédures de conformité pour les équipements de surveillance de l'eau- Partie 3 : Analyseurs portatifs*

## **8.3 L'utilisation actuelle des données de l'autosurveillance : qualité et à quelles fins ?**

### **8.3.1 Qualité : le problème de la représentativité des résultats et l'incertitude de mesurage associée à un résultat cumulatif ou moyenné.**

#### **8.3.1.1 Généralités**

La représentativité spatiale est traitée dans la norme NF EN 15259 et est abordée au § 6.1.3.3). Il est plus rare de trouver des référentiels pour apprécier si la représentativité des mesures du point de vue temporel est satisfaisante ou non. A l'article 5 de l'Arrêté du 31/01/08 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets il est indiqué :

*« L'exploitant met en œuvre les moyens nécessaires pour assurer la qualité des données qu'il déclare. Pour cela, il recueille à une fréquence appropriée, les informations nécessaires à la détermination des émissions de polluants et des productions de déchets.*

*Les quantités déclarées par l'exploitant sont basées sur les meilleures informations disponibles notamment sur les données issues de la surveillance des rejets prescrite dans l'arrêté préfectoral d'autorisation de l'établissement, de calculs faits à partir de facteurs d'émission ou de corrélation, d'équations de bilan matière, des mesurages en continu ou autres, conformément aux méthodes internationalement approuvées. »*

L'incertitude de mesure liée aux données déclarées va être fonction du type de mesurage ou de calcul mis en œuvre.

En se limitant ici au cas des données issues de mesurages, deux aspects sont à prendre en compte : l'incertitude sur la mesure et l'incertitude sur l'agrégation de données, dans le cas où des mesures sont manquantes.

#### **8.3.1.2 Incertitude associée à chaque mesure individuelle**

L'incertitude associée à chaque mesure individuelle peut être raisonnablement estimée à partir des informations issues des référentiels normatifs lorsque les données sont issues de méthodes de référence (cas de mesurages ponctuels SRM) ou issues des AMS, étalonnés par rapport aux SRM.

Pour chaque donnée issue des SRM les Fascicules de documentation FD X 43-131 de l'AFNOR ou les annexes dédiées au calcul d'incertitude des SRM permettent d'estimer l'incertitude associée à chaque donnée individuelle via un calcul réalisé à partir des caractéristiques métrologiques des méthodes. Une autre approche d'estimation peut être suivie si on dispose des données de fidélité liées à la méthode. On obtiendra une bonne estimation de l'incertitude connaissant les écarts types de répétabilité et reproductibilité de la méthode déterminés lors de Comparaisons InterLaboratoires. L'INERIS, qui organise de telles comparaisons et les organismes agréés pour les contrôles réglementaires qui y participent disposent de ces informations.

Cette voie d'estimation est plus réaliste que la voie du calcul par budget d'incertitude dans la mesure où cette dernière ne prend pas en compte les écarts de mesure souvent significatifs constatés entre laboratoires.

Pour chaque donnée issue des AMS dont le suivi est assuré conformément à la norme NF EN 14181 relative à l'assurance Qualité des AMS, une estimation d'incertitude peut être réalisée à partir du budget d'incertitude établi lors de l'étape QAL1 dans les conditions de fonctionnement du site, à laquelle on n'oubliera pas d'ajouter la contribution de l'étalonnage par comparaison avec les SRM. Cette dernière pouvant être difficile à estimer, il peut être plus simple pour estimer l'incertitude liée à chaque mesure fournie par un AMS de prendre les limites hautes d'incertitude fixées par la Directive IED pour chaque paramètre dans la mesure où l'AMS a satisfait l'étape QAL2.

### 8.3.1.3 Incertitude associée à chaque mesure moyenne

Il n'est pas possible d'associer à la valeur moyenne d'une mesure une incertitude lorsque la couverture temporelle correspondant à cette mesure est très faible comme c'est le cas de mesurages réalisés ponctuellement sur l'installation (mesurages ponctuels de dioxines, métaux lourds, HAP et COV spécifiques...).

Nous ne pourrions valider une moyenne et lui associer une incertitude que dans le cas où la couverture temporelle est suffisante.

Dans le domaine des mesurages de l'air ambiant on notera que le manuel **Règles et recommandations** de l'ADEME, exige une couverture temporelle minimale associée à la validation d'une moyenne de 75%, quelque soit le pas de temps relatif à l'agrégation de données (horaire, journalier, annuel) et que la directive européenne de 2008 situe cette couverture minimale à 90% dans son annexe 1 : Objectifs de qualité des données.

#### ➤ **Approche INERIS**

Des études ont été menées dans le cadre du LCSQA pour tester l'influence de données manquantes sur la qualité de la valeur moyenne. Nous nous proposons de résumer ici le mode opératoire utilisé qui pourra être raisonnablement transposé au cas de l'autosurveillance de l'air à l'émission.

Pour quantifier l'impact du manque de données sur la qualité de la moyenne on a considéré un jeu de données complet de 3 ans, pour 3 sites différents.

#### Etape 1 : phase d'apprentissage

Pour chaque type de site :

- on réalise une phase d'apprentissage sur les 2 premières années, en étudiant les écarts des moyennes tronquées à 3 quarts d'heure aux moyennes réelles.
- On ajuste la distribution obtenue par une loi statistique connue, à priori normale.

Dans la phase de test sur la troisième année, on s'assure que, conformément à la théorie, 95% des moyennes vraies sont dans l'intervalle de confiance (IC) construit autour des moyennes tronquées :  $IC = \text{moyenne tronquée} \pm t\sigma$  où  $t=2$  pour la loi normale.

On présente les distributions obtenues pour chacune des typologies étudiées. La loi ajustée à ces distributions est gaussienne, de moyenne nulle et d'écart-type variable en fonction de la typologie du site.

#### Etape 2 : Etude des lois statistiques caractérisant les distributions de concentrations des polluants

Dans l'optique de réaliser des simulations pour le calcul de moyennes avec des données incomplètes, on cherche à ajuster la distribution des concentrations horaires de chaque polluant pour l'année 3. Pour chaque polluant, la distribution des concentrations est obtenue en collectant les données horaires sur toute l'année.



Les lois de distribution retenues doivent s'approcher au mieux de la loi de répartition annuelle de la concentration des polluants.

Attention : La loi statistique ajustée sur les données horaires est utilisée uniquement pour la simulation de données horaires. La simulation de données journalières implique l'étude préalable de la distribution des moyennes journalières :

### **Données horaires incomplètes**

On modélise statistiquement l'influence des données manquantes.

Plus la variabilité des données horaires est forte, plus la probabilité que l'écart à la moyenne soit grand, sera importante. Il est possible de visualiser les distributions gaussiennes des écarts à la moyenne réelle en fonction de la variabilité des moyennes horaires, ainsi que la largeur de l'intervalle de confiance à un risque statistique fixé, dans lequel se situera la moyenne réelle, connaissant la moyenne tronquée.

S'il apparaît clairement que pour des pas de temps assez long (le mois et l'année), l'écart entre la moyenne tronquée et la moyenne vraie peut être considéré comme négligeable avec une couverture temporelle minimale de 75%, l'absence d'un quart d'heure manquant dans une moyenne horaire ainsi que l'absence de données pour le calcul de la moyenne journalière peuvent se révéler plus problématiques.

Il est donc important de pouvoir mettre en place des méthodologies afin de construire des intervalles de confiance autour des moyennes tronquées. Une première approche, nécessitant un historique, vient d'être rapidement abordée. Il existe d'autres solutions envisageables pour construire un intervalle de confiance sur la moyenne journalière, en reconstituant les données horaires à partir de simulations.

#### ➤ **Norme ISO 11222**

Dans cette norme la prise en compte de l'incertitude sur les données incomplètes est faite suivant la définition d'une incertitude-type :

$$u_{\frac{1}{2}}^2(\overline{C_T}) = \left(1 - \frac{N}{N_{max}}\right) * \frac{1}{N} s^2(C_i)$$

avec  $s^2(C_i) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (C_i - \overline{C_T})^2$

On voit tout de suite les différences avec la méthode qui vient d'être proposée car dans cette norme, l'IC est centrée sur la moyenne tronquée, alors qu'avec la moyenne reconstituée par analyse des points adjacents, l'IC est centrée sur la moyenne la plus probable. Il arrive donc fréquemment que la moyenne tronquée se trouve hors de l'intervalle de confiance construit.

Les intervalles de confiance fournis par la première méthode sont bien inférieurs aux Intervalles de confiance obtenus avec l'application de la norme ISO 11222, qui ont tendance à devenir très larges lorsque les concentrations du polluant sont régulièrement élevées, ce qui s'explique par le fait que la variance des données augmente aussi fortement dans ce cas. On peut rapidement alors se trouver en difficulté lorsqu'on doit se prononcer sur le respect de valeurs limites.

### **8.3.2 A quelles fins ? Pour connaître l'impact sur l'environnement, la santé des riverains ou pour un simple enregistrement en vue du contrôle de la conformité de l'installation et l'établissement des registres d'émission ?**

#### 8.3.2.1 Objectifs de l'autosurveillance et que fait-on des données ?

- L'objectif premier de l'autosurveillance affiché par les autorités est de :
  - Disposer d'un outil de connaissance et de recensement des émissions industrielles fiables afin de lancer des actions de réduction des émissions et ajuster la réglementation pour respecter les engagements internationaux de respect des quotas d'émission.
  - Responsabiliser l'exploitant sur le bon fonctionnement des équipements épuratoires mis en œuvre pour respecter les valeurs limites d'émissions imposées.
- Rôle du Ministère et de ses inspecteurs : vérifier la cohérence des données fournies, le contrôle de complétude de la déclaration sur GIDAF (eaux) ou GEREP (air), le respect des dispositions (fréquences de mesurages, VLE, Flux, transmission, etc.) puis valider les données pour utilisation de la banque de données BDREP par :
  - La Caisse des Dépôts et Consignations qui établit le registre national de gaz à effet de serre et gère les quotas grâce à son logiciel de gestion SERINGAS (Système Electronique de Registre Informatisé de Gaz à effet Serre)
  - le CITEPA se voit confier par le Ministère de l'Ecologie la mission de réaliser et publier sur son site Internet les différents inventaires d'émissions nationaux que la France est tenue de produire en réponse à divers engagements.

Ces inventaires d'émissions nationaux concernent à la fois les gaz à effet de serre et les polluants atmosphériques, selon les formats requis conformément aux engagements internationaux et européens de la France (CEE-NU, CCNUCC, UE, etc.) et aux besoins nationaux (SECTEN, Plan climat). Cf. aussi rubrique La France face à ses objectifs.

Les rapports d'inventaires d'émissions nationaux correspondants sont mis à jour chaque année. Ils diffèrent par leur contenu (polluants, couvertures géographiques et sectorielles, analyses, etc.) qui est adapté au cadre institutionnel auquel il réfère (changements climatiques, pollution transfrontière, etc.) :

- SECTEN, pour le rapport d'inventaire national au format SECTEN (secteurs économiques et énergie) relatif aux émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France - séries sectorielles et analyses étendues.
- CCNUCC, pour le rapport d'inventaire de la France relatif aux émissions de gaz à effet de serre au titre de la Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques et du Protocole de Kyoto,
- CEE-NU - NFR & NEC, pour le rapport d'inventaire de la France concernant les émissions de polluants atmosphériques au titre de la Convention sur la Pollution Atmosphérique Transfrontalière à Longue Distance et de la directive européenne 2001/81/CE relative aux plafonds d'émissions nationaux.
- GIC, pour le rapport d'inventaire français sur les grandes installations de combustion, dans le cadre de la directive européenne 2001/80/CE sur les grandes installations de combustion.
- NAMEA, pour le rapport fournissant les émissions de polluants dans l'air par agent économique selon la nomenclature NAMEA (National Accounting Matrix with Environmental Accounts).

- Méthodologie des inventaires OMINEA, pour le rapport relatif à "Organisation et Méthodes des Inventaires Nationaux des Emissions Atmosphériques en France" OMINEA. Ce rapport comporte les informations méthodologiques relatives aux différents inventaires mentionnés ci-dessus et une description du système national d'inventaires d'émissions.
- L'ADEME a rendu accessible via Internet (<http://www.sinoe.org>) un Système d'Information et d'Observation de l'Environnement (SINOE) permettant de réunir toutes les données sur les déchets du territoire français dans une base de données unique. Les données peuvent être mises à jour et saisies directement dans l'outil par les partenaires de l'ADEME (Conseils généraux, Conseils régionaux, Structures intercommunales, Fédérations professionnelles, etc.), leur permettant ainsi de structurer leurs besoins d'observation locale. Cet outil permet de répondre aux besoins grandissants d'observation et de comparaison de données manifestés par ses partenaires.
- L'ADEME gère la Taxe Générale sur les Activités Polluantes (TGAP) instaurée en 1985 sur les émissions dans l'air de SO<sub>2</sub>, étendue à d'autres polluants au fil des ans (NO<sub>x</sub>, HCl, COV non méthaniques).
- les services des Agences de l'eau exploitent les données fournies pour établir les niveaux de redevance auxquels les ICPE sont assujettis.
- Enfin, les données saisies sur le site GIDAF et GEREP sont utilisées pour informer le public, soit au niveau national sur le site IREP du Registre français des émissions polluantes sur Internet, soit au niveau européen sur le registre européen EPRTR des rejets et des transferts de polluants qui met en œuvre pour l'Union européenne le protocole PRTR de la Commission économique des Nations unies pour l'Europe (CEE-ONU) de la convention d'Aarhus sur l'accès à l'information, la participation du public et l'accès à la justice en matière d'environnement.

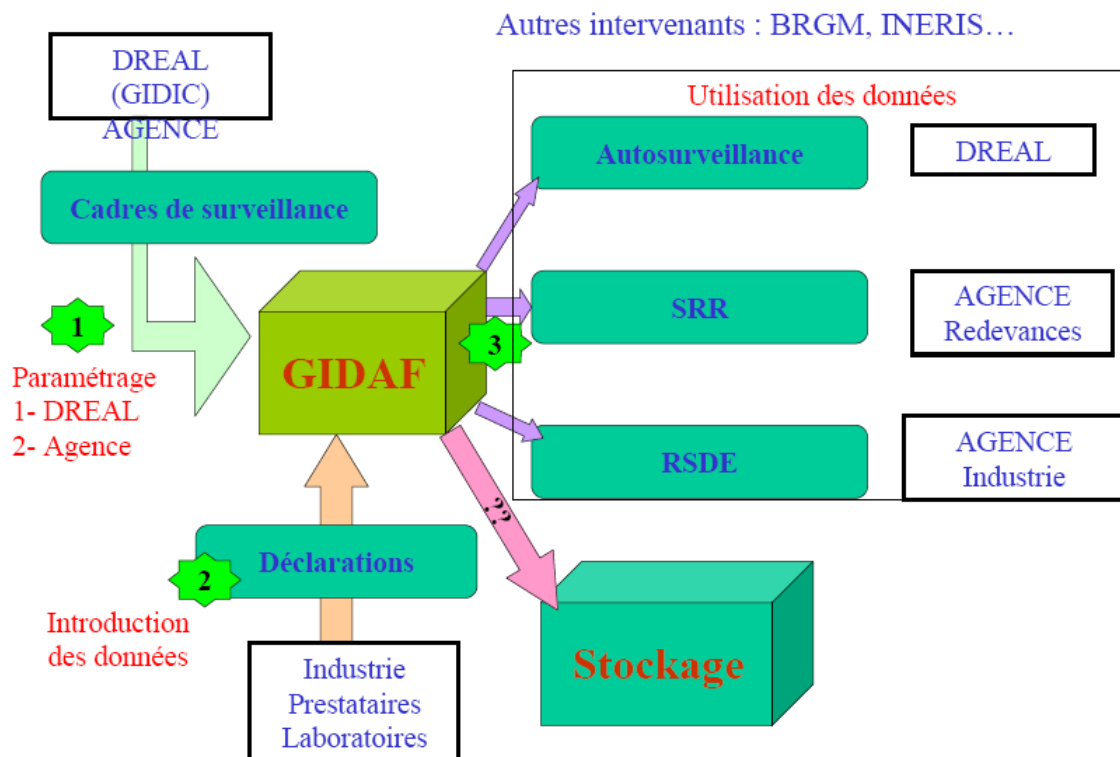


Figure 79 : Processus d'utilisation des données d'autosurveillance pour le domaine de l'eau

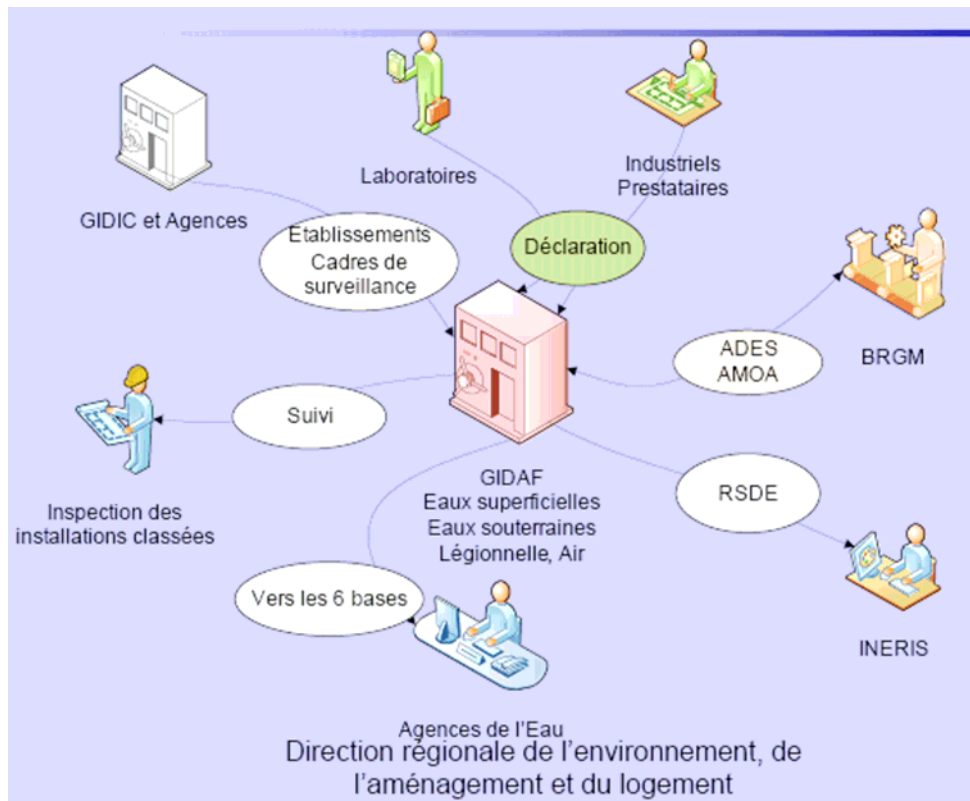
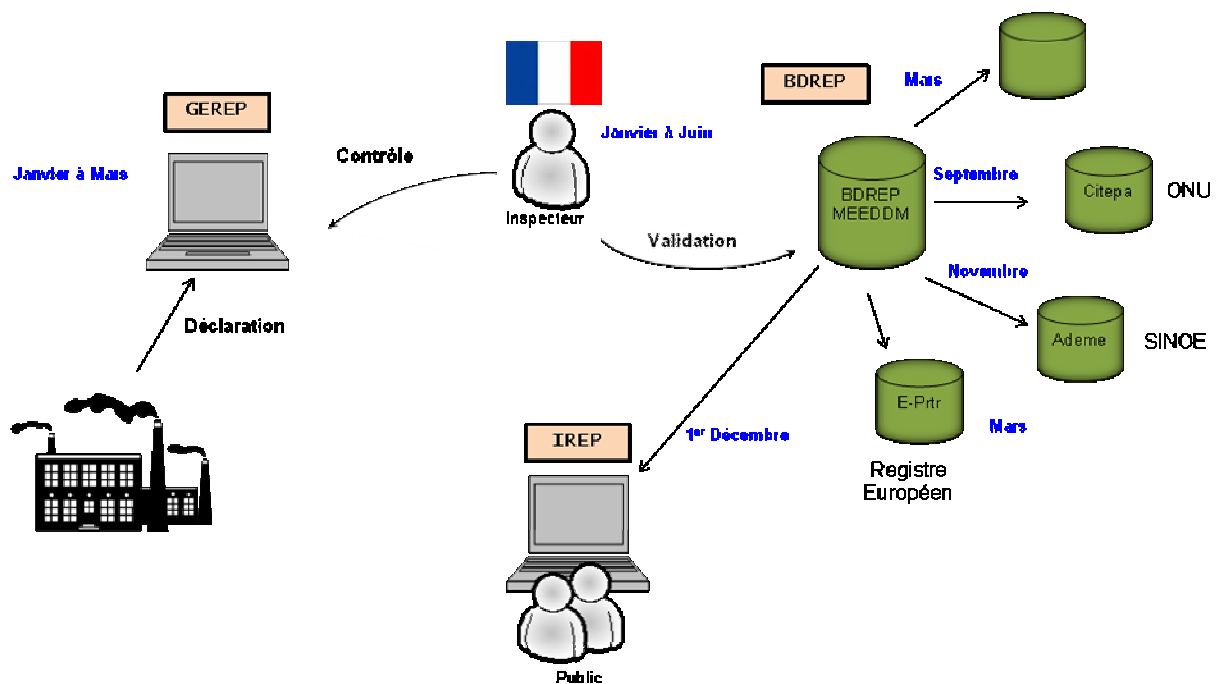


Figure 80 : Processus d'utilisation des données d'autosurveillance pour le domaine de l'air



## 9. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

### 9.1 La caractérisation des polluants atmosphériques à l'émission

Le mesurage des concentrations et des flux de polluants atmosphériques à l'émission est un élément important dans le processus de compréhension du fonctionnement et de gestion d'une installation et la principale source d'information pour la caractérisation de ses émissions.

Aujourd'hui, les outils métrologiques permettant d'apporter des données fiables et représentatives du fonctionnement d'une installation en vue de répondre à différents systèmes de reportage tel que celui du registre des émissions polluantes GERP/PRTR et permettant une évaluation robuste des risques sanitaires induits par l'installation, existent pour la plupart des polluants classiques.

Cependant l'arsenal réglementaire s'est considérablement étoffé ces dernières années avec l'imposition de mise en œuvre des meilleures techniques disponibles prévues par la directive sur la prévention et le contrôle des pollutions (directive IPPC), le Plan National Santé Environnement (PNSE), les engagements européens ou internationaux conduisant à réduire davantage les flux de polluants nationaux. Il en ressort plusieurs problématiques nouvelles :

- les valeurs limites d'émission sont révisées à la baisse et se rapprochent des limites de quantification des méthodes de mesurage jusqu'alors utilisées, ce qui pose le problème du niveau de qualité trop faible des données recueillies (forte incertitude de mesure) et la nécessité de passer à d'autres techniques de mesurage plus performantes.
  - Pour ce qui est des méthodes de mesurage de référence (SRM), choisies conventionnellement par les experts européens du CEN, le ratio minimal de 10 entre Valeur limite d'Emission et Limite de Quantification de la méthode, fixé par l'arrêté du 11 mars 2010 qui s'applique aux organismes de contrôle, n'est pas toujours aisément respecté pour les méthodes manuelles. Son respect, pour les méthodes manuelles exige de rallonger la durée des mesurages et d'adopter des techniques analytiques performantes (ICP/MS pour l'analyse des métaux, HRCG/HRSM pour les dioxines, etc.), ce qui s'est déjà traduit par des évolutions normatives (cf. NF EN 14385 et NF EN 1948). D'autres méthodes peinent à atteindre cet objectif comme le mesurage des poussières (TSP) et le mesurage de HF.  
Une tendance, dans le domaine normatif européen est de privilégier désormais les méthodes automatiques car elles peuvent atteindre des incertitudes de mesurage plus faibles que pour les méthodes manuelles (nous sommes dans cette période de transition pour des composés comme SO<sub>2</sub> et HCl). Cependant, dès lors qu'un polluant est à la fois sous forme particulaire et gazeuse se pose le problème de disposer d'une technique qui d'une part intègre une partie représentative de la section de mesurage et d'autre part dont la LQ est suffisante. Les techniques optiques constitueraient une issue si leurs mesures n'étaient pas affectées par la morphologie des particules. Les techniques par diodes laser qui sont prometteuses pour leur très grande spécificité, leur très faible limite de quantification et faible incertitude ne couvrent pas le champ des polluants particuliers.
  - Pour ce qui est des méthodes destinées à assurer l'autosurveillance (AMS) des évolutions significatives sur les techniques de mesurages ont été réalisées ces dix dernières années avec l'utilisation de nouvelles techniques multigaz (IR-GFC et FTIR) qui grâce aux dispositions de certification (NF EN 15267) et les dispositions de la NF EN 14181 permettent d'assurer une gestion solide et fiable du suivi des émissions et un bon niveau de confiance sur les mesures obtenues. Pour les AMS relatifs aux mesurages de gaz des progrès sensibles ont ainsi été réalisés dans la maîtrise de l'incertitude de mesure. Pour les AMS caractérisant les particules (TSP) les techniques évoluent peu. Le choix de l'utilisateur se portera sur celle qui convient le mieux à la configuration de son site (diamètre du conduit, teneur en vapeur d'eau et niveau de concentration ; cf. 6.4.3.1 et tableau 15).

Il n'est pas exclu dans un futur assez proche que soit exigé réglementairement le mesurage des particules fines ou des espèces susceptibles de générer des Aérosols Organiques Secondaires qui contribuent à la formation de PM 2.5 dans l'air ambiant et aux dépassements des valeurs cibles.

De nombreuses techniques émergentes, décrites dans ce document, ont été utilisées pour déterminer des facteurs d'émission de divers secteurs industriels.

- Augmentation du nombre de polluants à mesurer, dont des polluants présents en très faibles quantités mais associés à des risques sanitaires majeurs même à faible dose ou à des effets majeurs sur le réchauffement climatique (Gaz à effets de serre, particules et black carbon)
- Nécessité d'évaluer les émissions diffuses (cf. ouvrage RECORD sur le sujet)

La qualité des mesurages est étroitement liée :

- à la section de mesurage qui doit permettre un mesurage représentatif de l'effluent pour la détermination de la concentration en polluant et du débit volumique
- à la stratégie d'échantillonnage qui doit permettre d'obtenir des mesures représentatives, c'est-à-dire prenant en compte :
  - La variabilité du rejet dans le temps,
  - Le degré d'homogénéité de la distribution spatiale du mesurande dans le conduit.

Les mesurages automatiques donnant des résultats instantanés et en continu et permettant de disposer de valeurs moyennes d'émission sur n'importe quelle durée, dans la mesure où ils existent et sont appropriés, seront privilégiés. Ce type de mesurage permet en effet :

- d'étudier et optimiser les paramètres influant sur le process industriel à caractériser
- d'atteindre une représentativité temporelle optimale des émissions de l'installation et de réaliser aisément un cumul des flux émis par celle-ci dans le temps.

Lorsqu'une technique d'analyse automatique pour le polluant considéré existe, l'incertitude de mesure est souvent plus faible que celle obtenue avec une méthode manuelle. La validation de ces techniques par un organisme indépendant tel un organisme de certification constitue un pas majeur dans la bonne maîtrise des techniques automatiques.

Certaines techniques ne sont pas suffisamment sensibles pour assurer la quantification de traces et un mesurage cumulatif par méthode manuelle sera alors plus adapté (exemple : mesurage des composés organiques spécifiques).

## 9.2 La caractérisation des polluants aqueux

Le mesurage des concentrations et des flux de polluants aqueux est un élément important dans le processus de compréhension du fonctionnement et de gestion d'une installation et la principale source d'information pour la caractérisation de ses émissions.

Aujourd'hui, les outils métrologiques permettant d'apporter des données fiables et représentatives du fonctionnement d'une installation en vue de répondre à différents systèmes de reportage tel que celui du registre des émissions polluantes GEREP/PRTR et permettant une évaluation robuste des risques sanitaires induits par l'installation, se développent pour les polluants indiciaries.

Ces dernières années, la réglementation s'est considérablement étoffée avec l'imposition de mise en œuvre des meilleures techniques disponibles prévues par la directive sur la prévention et le contrôle des pollutions (directive IPPC), le Plan National Santé Environnement (PNSE), les engagements européens ou internationaux conduisant à réduire davantage les flux de polluants nationaux.

Il en ressort plusieurs problématiques nouvelles :

- les valeurs limites d'émission sont révisées à la baisse, ce qui pose le problème du niveau de qualité trop faible des données recueillies (forte incertitude de mesure) et la nécessité de passer à d'autres techniques de mesurage plus performantes.
- Augmentation du nombre de polluants à mesurer suite à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets dans l'eau. Ces nouveaux polluants dont les niveaux de concentration dans les rejets sont très faibles mais associés à des risques sanitaires majeurs même à faible dose ou à des effets majeurs sur le milieu aquatique.

Selon le type de polluant recherché, les méthodes de mesurage recensées seront différentes :

- Les paramètres indiciaires seront préférentiellement caractérisés par des méthodes de mesurage en continu ou extractives avec mesurage en ligne. Cependant, les outils de mesurage en ligne devront faire l'objet d'études pour démontrer leur efficacité pour répondre aux exigences réglementaires et être recalés régulièrement par rapport aux méthodes de mesurage de référence. A ce jour, quelques analyseurs sont certifiés mCERTS pour les paramètres : conductivité, pH, turbidité.
- Quant aux micropolluants, les méthodes de mesurage en ligne sont quasi inexistantes ou non éprouvées métrologiquement à la date de l'étude. Les méthodes de mesurage seront des mesurages manuels nécessitant des précautions particulières pour éviter toute dégradation de l'effluent au cours des opérations d'échantillonnage et de transport jusqu'au laboratoire.

Des évolutions dans le domaine de la maîtrise des rejets aqueux sont à prévoir dans les prochaines années suite à :

- L'arrêté du 27 octobre 2011<sup>70</sup> qui précise que les opérations d'échantillonnage devront être accrédités pour effectuer des contrôles au titre de la police de l'eau ou de la police des installations classées pour l'environnement ; et pour rendre les résultats d'analyse du paramètre sous couvert de l'accréditation et de l'agrément ;
- Aux travaux engagés au niveau européen sur la vérification de la capacité métrologique des appareils. Ces travaux consistent à produire dans un avenir proche les normes suivantes :
  - EN 16479-1 : *Qualité de l'eau – Exigences de performance et procédures de conformité pour les équipements de surveillance de l'eau- Partie 1 : Echantillonneurs automatiques pour eau et eaux résiduaires*
  - EN 16479-2 : *Qualité de l'eau – Exigences de performance et procédures de conformité pour les équipements de surveillance de l'eau- Partie 2 : Analyseurs en ligne*
  - EN 16479-3 : *Qualité de l'eau – Exigences de performance et procédures de conformité pour les équipements de surveillance de l'eau- Partie 3 : Analyseurs portatifs*

Ces évolutions contribueront à améliorer la fiabilité des données et à faciliter les exploitants dans la sélection d'analyseurs.

---

<sup>70</sup> Arrêté du 27 octobre 2011 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement

## 10. BIBLIOGRAPHIE AIR

### Méthodes

EN 15259, Air quality — Measurement of stationary source emissions — Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report

EN 15267-1, Air quality — Certification of automated measuring systems — Part 1: General principles

EN 15267-2, Air quality — Certification of automated measuring systems — Part 2: Initial assessment of the

AMS manufacturer's quality management system and post certification surveillance for the manufacturing process

EN 15267-3, Air quality — Certification of automated measuring systems — Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources

EN ISO 14956, Air quality – Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a required measurement uncertainty (ISO 14956:2002).

EN ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories

« Grenelle de l'Environnement » - G3 –« Instaurer un environnement respectueux de la santé », sept. 2007, <http://www.grenellorama.fr/wp-content/pdf/Propositions-Alliance-G3-Sante-env.pdf>

Projet de norme PR NF EN ISO 23210-1, « Émissions de sources fixes - Détermination de la fraction massique PM10/PM2,5 dans les fumées - Partie 1 : mesurage à des faibles concentrations à l'aide d'impacteurs », Octobre 2007

[http://www.boutique.afnor.org/NEL5DetailNormeEnLigne.aspx?CLE\\_ART=FA139782&nivCtx=NELZN\\_ELZ1A10A101A107&aff=1737&ts=1504647](http://www.boutique.afnor.org/NEL5DetailNormeEnLigne.aspx?CLE_ART=FA139782&nivCtx=NELZN_ELZ1A10A101A107&aff=1737&ts=1504647)

Gutierrez-Cañas C., J.A. Legarreta, M. Larrion, J. R. Vega, E. García and S. Astarloa (2005), Source signature and HM's Enrichment in PM2.5 Emission from Clinker Production, In the Proc. of The Air & Waste Management Association's 98th Annual Conference & Exhibition, Minneapolis, MN, USA June 21-24 2005

García E., A. Meléndez, E. Peña M. Larrión, J.A. Legarreta and C. Gutiérrez-Cañas (2006), Fine PM formation dynamics in three discontinuously operated ferrous foundry furnaces, AAAS (Adv. Atmos. Aerosol Symp.), Milan, November 2006

« Stationary Source Control Techniques Document for Fine Particulate Matter », Kenneth Woodard, 1998, <http://www.epa.gov/ttn/catc1/dir1/finepmtech.pdf>

T.M. Peters, R.A. Gussman, Lee.C. Kenny and R.W. Vanderpool, "evaluation of PM2,5 size selectors used in speciation samplers", Aerosol Sci. and Tech., 34 (2001) 422.

L.C. Kenny, T. Merrifield, D. Mark, R. Gussman and A. Thorpe, "The development and designation testing of a New USEPA-Approved fine particle inlet: a study of the USEPA designation process", Aerosol Sci. and Tech., 38 (S2):15-22, 2004.

W.B. Smith, R.R. Wilson, and D.B. Bruce « A five stage cyclone system for in-situ sampling », Environ. Sci. Technol., 13(No. 11) (1979) 1387.

Chan, T., Lippmann, M., Environ. Sci. Technol., 11, 377-82 (1977).

Lapple, C. E., Chem. Eng., 58, 144-51 (1951).

[http://pacwill.com/en/Products/Apex/method\\_201a.html](http://pacwill.com/en/Products/Apex/method_201a.html)



- Kittelson, D. B., Arnold, M., & Watts, W. F. (1999). "Review of diesel particulate matter sampling methods", "Final Report of the University of Minnesota, Center for Diesel Research"
- H. Burtscher, "Physical characterization of particulate emissions from diesel engines : a review », *Aerosols Sci.* 36 (2005) 896.
- Kasper M. (2004). "The number concentration of non-volatile particles, design study for an instrument according to the PMP recommendations", SAE 2004-01-0960.
- S. E. Pratsinis, H. Bai, P. Biswas, M. Frenklach and S.V.R. Mastrangelo "Kinetics of titanium (IV) chloride oxidation », *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 2158
- P.A. Baron and K. Willeke, "Aerosols measurement – Principles, Techniques and Applications", Second edition, 2005
- V. Sheti and P. Biswas, "Fundamental studies on particulate emissions from hazardous waste incinerators", Proceedings of the 16th Annual RREL Hazardous Waste Research symposium, 1990, EPA/600/9-90073, pp 59-67.
- [http://www.fysik.lu.se/eriksw/cast/diploma\\_projects/Diploma\\_Work\\_Report-Patrik\\_Nilsson.pdf](http://www.fysik.lu.se/eriksw/cast/diploma_projects/Diploma_Work_Report-Patrik_Nilsson.pdf)
- Giechaskiel B, Ntziachristos L, Samaras Z. "Calibration and modelling of ejector dilutors for automotive exhaust sampling." *Measurement Science and Technology* 15 (2004) 2199.
- Hüglin, Ch., Scherrer, L., & Burtscher, H.. An accurate, continuously adjustable dilution system (1:10 to 1:104) for submicron aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 28 (1997) 1049.

## 11. BIBLIOGRAPHIE EAU

### Réglementation

Arrêté du 27 octobre 2011 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement.

Arrêté du 7 juillet 2009 relatif aux modalités d'analyse dans l'air et dans l'eau dans les ICPE et aux normes de référence.

Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux.

Arrêté du 31 janvier 2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets.

Avis du 31 janvier 2012 relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques.

Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation, 74 p. [http://circulaire.legifrance.gouv.fr/pdf/2009/03/cir\\_28431.pdf](http://circulaire.legifrance.gouv.fr/pdf/2009/03/cir_28431.pdf)

Note du 27 avril 2011, Adaptations des conditions de mise en œuvre de la circulaire du 5 janvier 2009 relative aux actions de recherche et de réduction des substances dangereuses dans les rejets aqueux des installations classées.

Circulaire du 07/05/07 définissant les "normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) " des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau. Cette circulaire fixe également les objectifs nationaux de réduction des émissions de ces substances et modifie la circulaire DCE 2005/12 du 28 juillet 2005 relative à la définition du " bon état

Communauté européenne (2008). Directive 2008/105/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 85/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. JO L 348 du 24.12.2008, 84 97.

Communauté européenne (2000). Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Journal officiel n° L 327 du 22/12/2000, 1 73.

### Normes

#### Projet de norme certification :

prEN 16479-1 : Qualité de l'eau – Exigences de performance et procédures de conformité pour les équipements de surveillance de l'eau- Partie 1 : Echantillonneurs automatiques pour eau et eaux résiduaires

prEN 16479-2 : Qualité de l'eau – Exigences de performance et procédures de conformité pour les équipements de surveillance de l'eau- Partie 2 : Analyseurs en ligne

prEN 16479-3 : Qualité de l'eau – Exigences de performance et procédures de conformité pour les équipements de surveillance de l'eau- Partie 3 : Analyseurs portatifs

### Echantillonnage - prélèvement

NF EN ISO 5667-1, Qualité de l'eau – Échantillonnage - Partie 1 : Lignes directrices pour la conception des programmes et des techniques d'échantillonnage. Norme AFNOR, 33 p.

Pr NF EN ISO 5667-3, Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau. Norme AFNOR.

NF EN ISO 5667-10, Qualité de l'eau – Échantillonnage - Partie 10 : Guide pour l'échantillonnage des eaux résiduaires. Norme AFNOR, 11 p.

FD T90-523-2, Qualité de l'eau - Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement - Partie 2 : Prélèvement d'eau résiduaire. Norme AFNOR, 21 p.

### Autosurveillance

NF T90-552, Mesure en continu sur l'eau – Spécification pour l'étude, la mise en œuvre et l'exploitation, norme AFNOR, 31 p.

NF EN ISO 10012, Systèmes de management de la mesure – Exigences pour les processus et les équipements de mesure, norme AFNOR, 20p.

FD X 07-018, Métrologie dans l'entreprise – Fiche de vie des équipements de mesure, de contrôle et d'essai, norme AFNOR, 6 p.

NF ISO 15839, Qualité de l'eau – Matériel d'analyse/capteurs directs pour l'eau, norme AFNOR, 31 p.

### Débit

NF ISO 772, Mesure Hydrométrie - Vocabulaire et symboles, norme AFNOR, 153 p.

NF EN 24006, Mesure de débit des fluides dans les conduites fermées - Vocabulaire et symboles, norme AFNOR, 53 p.

NF ISO 3846, Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts au moyen de déversoirs et de canaux-jaugeurs - Déversoirs rectangulaires à seuil épais, norme AFNOR, 12 p.

NF ISO 4359, Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts - Canaux jaugeurs à col rectangulaire, à col trapézoïdal et à col en U, norme AFNOR, 53 p.

NF ISO 4360, Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts au moyen de déversoirs et de canaux jaugeurs - Déversoirs à profil triangulaire, norme AFNOR, 13 p.

NF ISO 4362, Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts - Déversoirs à profil trapézoïdal, norme AFNOR, 16 p.

NF ISO 4374, Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts - Déversoirs horizontaux à seuil épais arrondi, norme AFNOR, 18 p.

NF ISO 4377, Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts - Déversoirs en V ouvert, norme AFNOR, 18 p.

NF ISO 9826, Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts - Canaux jaugeurs Parshall et Saniiri, norme AFNOR, 17 p.

NF X10-311, Mesure de débit de l'eau dans les canaux découverts au moyen de déversoirs en mince paroi, norme AFNOR, 37 p.

NF X10-314, Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts au moyen de déversoirs et de canaux jaugeurs - Méthode d'évaluation du débit par détermination de la profondeur en bout des chenaux rectangulaires à déversement dénoyé, norme AFNOR, 12 p.

NF EN ISO 6817, Mesure de débit d'un fluide conducteur dans les conduites fermées – Méthode par débitmètres électromagnétiques, norme AFNOR 18 p.

NF EN 29104, Mesure de débit des fluides dans les conduites fermées - Méthodes d'évaluation de la performance des débitmètres électromagnétiques utilisés pour les liquides, norme AFNOR, 18 p.

ISO 1438, Hydrométrie - Mesure de débit dans les canaux découverts au moyen de déversoirs à paroi mince, norme ISO, 66 p.

ISO 3847, Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts au moyen de déversoirs et de canaux jaugeurs. Méthode d'évaluation du débit par détermination de la profondeur en bout des chenaux rectangulaires à déversement dénoyé, norme ISO, 12 p.

ISO 4371, Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts au moyen de déversoirs et de canaux jaugeurs. Méthode d'évaluation du débit par détermination de la profondeur en bout des chenaux non rectangulaires à déversement dénoyé (méthode approximative), norme ISO, 16 p.

NF EN ISO 6416, Hydrométrie - Mesure du débit à l'aide de la méthode ultrasonique (acoustique), norme AFNOR, 50 p.

#### Techniques analytiques

NF EN 872, Qualité de l'eau - Dosage des matières en suspension - Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre. Norme AFNOR, 10 p.

NF EN ISO 9562, Qualité de l'eau - Qualité de l'eau - Dosage des composés organiques halogénés adsorbables (AOX), Norme AFNOR, 21 p.

NF EN ISO 11905-1, Qualité de l'eau - Dosage de l'azote -- Partie 1: Méthode par minéralisation oxydante au peroxodisulfate, Norme AFNOR, 13 p.

NF EN 12260, Qualité de l'eau - Dosage de l'azote - Dosage de l'azote lié (TN sub b), après oxydation en oxydes d'azote, norme AFNOR, 12p.

ISO 29441, Qualité de l'eau - Dosage de l'azote total après digestion UV - Méthode par analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique, norme ISO, 16 p.

NF EN 27888, Qualité de l'eau - Détermination de la conductivité électrique, norme AFNOR, 6 p.

EN 1484, Analyse de l'eau – Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (COT) et du carbone organique dissous (COD), norme CEN, 11 p.

ISO 8245, Qualité de l'eau - Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (COT) et du carbone organique dissous (COD), norme ISO, 11p.

NF EN ISO 14403, Qualité de l'eau - Dosage des cyanures totaux et des cyanures libres par analyse en flux continu, norme AFNOR, 18 p.

ISO 6703-1, Qualité de l'eau - Dosage des cyanures --Partie 1: Dosage des cyanures totaux, norme ISO, 12 p.

ISO 6703-2, Qualité de l'eau - Dosage des cyanures - Partie 2: Dosage des cyanures aisément libérables, norme ISO, 11 p.

NF T90-107, Qualité de l'eau - Détermination de l'indice cyanure, norme AFNOR, 12 p.

NF EN 1899-1, Qualité de l'eau - Détermination de la demande biochimique en oxygène après n jours (DBOn) - Partie 1 : méthode par dilution et ensemencement avec apport d'allylthio-urée, norme AFNOR, 18 p.

NF EN 1899-2, Qualité de l'eau - Détermination de la demande biochimique en oxygène après n jours (DBOn) - Partie 2 : méthode pour les échantillons non dilués, norme AFNOR, 15 p.

NF T90-101, Qualité de l'eau - Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO), norme AFNOR, 7 p.

ISO 6060, Qualité de l'eau - Détermination de la demande chimique en oxygène, norme ISO, 4 p.

ISO 15705, Qualité de l'eau -- Détermination de l'indice de demande chimique en oxygène (ST-DCO) - Méthode à petite échelle en tube fermé, 18 p.

NF T90-004, Qualité de l'eau - Dosage de l'ion fluorure - Méthode potentiométrique, norme AFNOR, 7 p.

NF EN ISO 10304-1, Qualité de l'eau - Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide - Partie 1: Dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate, norme AFNOR, 16 p.

NF EN ISO 9377-2, Qualité de l'eau - Détermination de l'indice hydrocarbure - Partie 2: Méthode par extraction au solvant et chromatographie en phase gazeuse, norme AFNOR, 19 p.

XP T90-124, Qualité de l'eau - Détermination de l'indice hydrocarbure volatil - Méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête statique avec détection par ionisation de flamme, norme AFNOR, 16 p.

XP T90-109, Essais des eaux - Détermination de l'indice-phénol, norme AFNOR, 5 p.

ISO 6439, Qualité de l'eau - Détermination de l'indice phénol - Méthode spectrométrique à l'amino-4 antipyrine après distillation, norme ISO, 7 p.

NF EN ISO 14402, Qualité de l'eau - Détermination de l'indice phénol par analyse en flux (FIA et CFA), norme AFNOR, 18 p.

NF T90-105-2, Qualité de l'eau - Dosage des matières en suspension - Méthode par centrifugation, norme AFNOR, 5 p.

NF EN ISO 7027, Qualité de l'eau -- Détermination de la turbidité, norme AFNOR, 11 p.

NF T90-008, Qualité de l'eau - Détermination du pH, norme AFNOR, 6 p.

NF EN ISO 10523, Qualité de l'eau - Détermination du pH, AFNOR, 14 p.

NF EN ISO 6878, Qualité de l'eau -- Dosage du phosphore -- Méthode spectrométrique au molybdate d'ammonium, norme AFNOR, 22 p.

NF EN ISO 15587-1, Qualité de l'eau - Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 1: Digestion à l'eau régale, norme AFNOR, 20 p.

NF EN ISO 15587-2, Qualité de l'eau - Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 2: Digestion à l'acide nitrique, norme AFNOR, 18 p.

NF EN ISO 17294-1, Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 1: Lignes directrices générales, norme AFNOR, 36 p.

NF EN ISO 11885, Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES), norme AFNOR, 28 p.

ISO 15681-1, Qualité de l'eau - Dosage des orthophosphates et du phosphore total par analyse en flux (FIA et CFA) - Partie 1: Méthode par analyse avec injection en flux (FIA), norme ISO, 21 p.

ISO 15681-2, Qualité de l'eau - Dosage des orthophosphates et du phosphore total par analyse en flux (FIA et CFA) - Partie 2: Méthode par analyse en flux continu (CFA), norme ISO, 17 p.

NF EN ISO 15680, Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphthalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique, norme AFNOR, 34 p.

NF EN ISO 10301, Qualité de l'eau - Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils - Méthodes par chromatographie en phase gazeuse, norme AFNOR, 42 p.

NF EN 12673, Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie en phase gazeuse de certains chlorophénols dans les eaux, norme AFNOR, 24 p.

NF EN ISO 17993, Qualité de l'eau - Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide, norme AFNOR, 21 p.

NF ISO 28540, Qualité de l'eau - Détermination de 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (CG-SM), norme AFNOR, 27 p.

NF EN 26595, Qualité de l'eau - Dosage de l'arsenic total - Méthode spectrophotométrique au diéthylthiocarbamate d'argent, norme AFNOR, 5 p.

NF EN ISO 11969, Qualité de l'eau - Dosage de l'arsenic - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique (technique hydrure), norme AFNOR, 8 p.

NF EN ISO 15586, Qualité de l'eau - Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite, norme AFNOR, 24 p.

NF EN ISO 17294-2, Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) -- Partie 2: Dosage de 62 éléments, norme AFNOR, 22 p.

NF EN ISO 10695, Qualité de l'eau - Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés - Méthodes par chromatographie en phase gazeuse, norme AFNOR, 23 p.

NF EN ISO 11369, Qualité de l'eau - Dosage de certains agents de traitement des plantes - Méthode par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) avec détection UV après extraction solide-liquide, norme AFNOR, 20 p.

ISO 11423-2, Qualité de l'eau - Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques - Partie 2: Méthode par extraction et chromatographie en phase gazeuse, norme ISO, 21 p.

NF EN ISO 11423-1, Qualité de l'eau - Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques - Partie 1: Méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête, norme AFNOR, 18 p.

NF EN ISO 5961, Qualité de l'eau - Dosage du cadmium par spectrométrie d'absorption atomique, norme AFNOR, 10 p.

NF EN 1233, Qualité de l'eau - Dosage du chrome - Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique, norme AFNOR, 11 p.

FD T90-112, Qualité de l'eau - Dosage de huit éléments métalliques (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb) par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme, norme AFNOR, 11 p.

EPA - Méthode 1614, Diphényléthers bromés dans l'eau, sol, sédiment et tissus par CGHR/SMHR, EPA, 84 p.

ISO 7981-2, Qualité de l'eau - Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) - Partie 2: Dosage de six HAP par chromatographie de haute performance en phase liquide avec détection fluorimétrique à la suite d'une extraction liquide-liquide, norme ISO, 18 p.

NF T90-115, Essais des eaux - Dosage de 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques - Méthode par chromatographie liquide haute pression (CLHP), norme AFNOR, 12 p.

NF EN ISO 6468, Qualité de l'eau - Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide, norme AFNOR, 25 p.

NF EN 1483, Qualité de l'eau - Dosage du mercure - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique, norme AFNOR, 20 p.

NF EN 12338, Qualité de l'eau - Dosage du mercure - Méthodes après enrichissement par amalgame, norme AFNOR, 23 p.

NF EN ISO 17852, Qualité de l'eau - Dosage du mercure - Méthode par spectrométrie de fluorescence atomique, norme AFNOR, 14 p.

NF EN ISO 17353, Qualité de l'eau - Dosage de composés organostanniques sélectionnés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse, norme AFNOR, 32 p.

ISO 24293, Qualité de l'eau - Détermination des isomères individuels de nonylphénol - Méthode par extraction en phase solide (SPE) et chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (GC/MS), norme ISO, 24 p.

NF EN ISO 18857-1, Qualité de l'eau - Dosage d'alkylphénols sélectionnés - Partie 1: Méthode pour échantillons non filtrés par extraction en phase liquide-liquide et chromatographie en phase gazeuse avec détection sélective de masse, norme AFNOR, 19 p.

NF EN ISO 18857-2, Qualité de l'eau - Dosage d'alkylphénols sélectionnés - Partie 2: Dosage par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse d'alkylphénols, de leurs éthoxylates et du bisphénol A dans des échantillons non filtrés après extraction en phase solide et dérivation, norme AFNOR, 18 p.

NF EN 12918, Qualité de l'eau - Dosage du parathion, méthyl-parathion et certains autres composés organophosphorés dans les eaux après extraction au dichlorométhane et analyse par chromatographie en phase gazeuse, norme AFNOR, 26 p.

ISO 12010, Qualité de l'eau - Détermination des alcanes polychlorés à chaîne courte (SCCP) dans l'eau - Méthode par chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) avec ionisation chimique négative (ICN), norme ISO, 28 p.

NF EN ISO 18856, Qualité de l'eau -- Dosage de certains phtalates par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse, norme AFNOR, 32 p.

#### Autres documents :

M.P. STRUB (2011). Caractérisation de la teneur globale en matière organique DCO vs. ST-DCO. Aquaref.13p.

[http://www.aquaref.fr/system/files/12\\_INERIS\\_DCO\\_Strub+%5BMode+de+compatibilit%C3%A9%5D.pdf](http://www.aquaref.fr/system/files/12_INERIS_DCO_Strub+%5BMode+de+compatibilit%C3%A9%5D.pdf)

Association Régionale des Services d'Assistance Technique à l'Epurateur et au Suivi des Eaux (AR SATESE) commission "Débitmétrie – Préleveur" (mars 2002). Cahier des clauses techniques particulières relatif à la mise en place de matériel pour la réalisation de l'autosurveillance des rejets d'eaux usées urbaines ou industrielles, 20 p. (Révision prévu en 2012)

Agence de l'eau Rhône Méditerranée & Corse (2012). Cahier des clauses techniques particulières applicables aux contrôles de dispositifs d'autosurveillance et de suivi régulier des rejets, 57p.

Guide inter-agences (1996). Guide de l'autosurveillance des systèmes d'assainissement. Guide Inter-Agences n°50, 150 p.

.F. Eymery, J.-M. Choubert, B. Lepot, J. Gasperi, J. Lachenal, M. Coquery (2011). *Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel*, Première version. IRSTEA/Cemagref, 85 p

Agence de l'eau RM&C - INSA de Lyon (2010). Optimisation des stratégies d'échantillonnage des eaux résiduaires industrielles et urbaines, Agence de l'eau RM&C - INSA de Lyon, 26 p.<http://www.eaurmc.fr/espace-dinformation/guides-acteurs-de-leau/mesurer-la-pollution-de-leau-et-des-milieux-aquatiques.html>

DREAL des Pays de la Loire et Directions départementales des services vétérinaires. Vade-Mecum de l'Autosurveillance, 17p.

M.LEPOT – INSA de Lyon (2012). Mesurage en continu des flux polluants en MES et DCO en réseau d'assainissement.

- SIGONNEZ P. (2006). Choix d'un débitmètre. Dossier techniques de l'ingénieur, référence r220, 17p.
- GREENWOOD R., MILLS G.A., ROIG A., *Introduction to emerging tools and their use in water monitoring*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2007, vol. 26, p. 263-267.
- AGUERRE O. (2011) *Surveillance des substances dangereuses dans les rejets des installations classées : évaluation de nouveaux outils*. Rapport INERIS, DRC-09-103294-09516A, 26 p.
- NAMIESNIK J., ZABIEGALA B., KOT-WASIK A., PARTYKA M., WASIK A, *Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, vol. 381, p. 279-301.
- VRANA B., MILLS G.A., ALLAN I.J., DOMINIAC E., SVENSSON K., KNUTSSON J., Morrison G., Greenwood R., *Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2005, vol. 24, p. 845-868.
- KOT A., ZABIEGALA B., NAMIESNIK J., *Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2000, vol. 19, p. 446-459.
- STUER-LAURIDSEN F., *Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment*. Environmental Pollution, 2005, vol. 136, p. 503-524.
- STUER-LAURIDSEN F., KJOLHOLT J., *Identification of selected hydrophobic organic contaminants in wastewater with semipermeable membrane devices (SPMDs)*. Water Research, 2000, vol. 34, p. 3478-3482.
- WANG Y., WANG Z., Ma M., WANG C., Mo Z., *Monitoring priority pollutants in a sewage treatment process by dichloromethane extraction and triolein-semipermeable membrane device (SPMD)*. Chemosphere, 2001, vol. 43, p. 339-346.
- GOURLAY C., LORGEUX C., TUSSEAU-VUILLEMIN M.H., *Polycyclic aromatic hydrocarbon sampling in wastewaters using semipermeable membrane devices: Accuracy of time-weighted average concentration estimations of truly dissolved compounds*. Chemosphere, 2008, vol. 73, p. 1194-1200.
- AQUAREF, *Application de la SPMD pour la quantification des contaminants organiques hydrophobes dissous dans l'eau*. Réf : ME 02 - HAP/SPMD/eaux douces, marines et usées. Disponible sur <http://www.aquaref.fr/system/files/Fiche+ME2+-echantillonneurs-passifs-SPMD-corrige.pdf> (Consulté en juillet 2012).
- TUSSEAU-VUILLEMIN M.H., GOURLAY C., LORGEUX C., MOUCHEL J.M., BUZIER R., GILBIN R., SEIDEL J.L., ELBAZ-POULICHET F., *Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin*. Science of The Total Environment, 2007, vol. 375, p. 244-256.
- RICHARDSON B. J., LAM P. K. S., ZHENG G. J., MCCLELLAN K. E., DE LUCA-ABBOTT S.B., *Biofouling confounds the uptake of trace organic contaminants by semi-permeable membrane devices (SPMDs)*. Marine Pollution Bulletin, 2002, vol. 44, p. 1372-1379.
- LORGEUX C., GOURLAY C., MOUCHEL J.M., TUSSEAU-VUILLEMIN M.H., *Teneurs en HAP biodisponibles estimés par les SPMD*. Rapport PIREN-Seine, 2005, 14 p.
- BUZIER R., TUSSEAU-VUILLEMIN M.H, MOUCHEL J.M., *Evaluation of DGT as a metal speciation tool in wastewater*. Science of the Total Environment, 2006, vol. 358, p. 277-285.
- FAN H., SUN T., LI W., SUI D., JIN S., LIAN X., *Sodium polyacrylate as a binding agent in diffusive gradients in thin-films technique for the measurement of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> in waters*. Talanta, 2009, vol. 79, p. 1228-1232.



AQUAREF, *Application de la DGT pour la quantification de métaux dissous labiles dans l'eau*. Réf : ME 01 : Métaux - DGT - Eaux douces, marines et usées. Disponible sur <http://www.aquaref.fr/system/files/Fiche+ME1+-+Echantillonneurs+passifs+DGT+M%C3%A9taux.pdf> (Consulté en juillet 2012).

MIEGE C., BUDZINSKI H., JACQUET R, SOULIER C., PELTE T., COQUERY M., *Polar organic chemical integrative sampler (POCIS): application for monitoring organic micropollutants in wastewater effluent and surface water*. Journal of Environmental Monitoring, 2012, vol. 14, p. 626-635.

## 12. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Liste des polluants et seuils de rejets pour la déclaration dans GEREP	5
Annexe 2	Exemple de calcul de l'incertitude déterminé pour le mesurage d'une concentration par méthode automatique (cas du CO)	10
Annexe 3	Exemple de calcul de l'incertitude-type de la concentration particulaire et gazeuse mesurée par une méthode manuelle (cas du HF)	7
Annexe 4	La mesure du débit	10
Annexe 5	Points forts et sensibles des deux types d'échantillonneurs : Pompe péristaltique (PP) vs pompe à vide (PAV)	2
Annexe 6	Type de flacon collecteur – Points forts et points sensibles	1
Annexe 7	Nature et matériaux du flacon collecteur et des tuyaux des échantillonneurs selon les paramètres ou substances à contrôler	3
Annexe 8	Représentativité de l'effluent – Avantages et inconvénients des techniques de prélèvement extractives	1
Annexe 9	Tableau synthétique sur l'analyse des micropolluants	12
Annexe 10	Liste des fabricants : Mesure en ligne (extractive ou non) - HAP	1
Annexe 11	Liste des fabricants : Mesure en ligne (extractive ou non) - Métaux	1

# **ANNEXE 1**

Liste des polluants et seuils de rejets pour la déclaration dans  
GEREP

(Arrêté du 26 novembre 2008, article 4)

NUMÉRO CAS	NUMÉRO SANDRE	POLLUANT (1)	SEUIL DE REJETS		
			Dans l'air (kg/an)	Dans l'eau (kg/an)	Dans le sol (kg/an)
74-82-8		Méthane (CH <sub>4</sub> ).	100 000 (*)	- (2)	-
630-08-0		Monoxyde de carbone (CO).	500 000	-	-
124-38-9		Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ) (3).	10 000 000 (*)	-	-
		Hydrofluorocarbones (HFC) (4).	100	-	-
10024-97-2		Protoxyde d'azote (N <sub>2</sub> O).	10 000 (*)	-	-
7664-41-7	1351	Ammoniac (NH <sub>3</sub> ).	10 000	15 000	-
		Composés organiques volatils non méthaniques (COVNM).	30 000	-	-
		Oxydes d'azote (NOx/NO <sub>2</sub> ).	100 000 (*) et (**)	-	-
		Perfluorocarbones (PFC) (5).	100	-	-
2551-62-4		Hexafluorure de soufre (SF <sub>6</sub> ).	20	-	-
		Oxydes de soufre (SOx/SO <sub>2</sub> ).	150 000 (*) et(**)	-	-
	1551	Azote total.	-	50 000	50 000
7723-14-0	1350	Phosphore total.	-	5 000	5 000
		Hydrochlorofluorocarbones (HCFC) (6).	1	-	-
		Chlorofluorocarbones (CFC) (7).	1	-	-
		Halons (8).	1	-	-
		Trifluorure d'azote (NF <sub>3</sub> ).	500	-	-
7429-90-5	1370	Aluminium et composés (exprimés en tant que Al) (9).	-	2 000	2 000
7440-36-0		Antimoine et composés (exprimés en tant que Sb) (9).	10	-	-
7440-38-2	1369	Arsenic et composés (exprimés en tant que As) (9).	20 (**)	5	5
7440-43-9	1388	Cadmium et composés (exprimés en tant que Cd) (9).	10 (**)	0	5
7440-47-3	1389	Chrome et composés (exprimés en tant que Cr) (9).	100 (**)	50	50
18540-29-9	1371	Chrome hexavalent et composés (exprimés en tant que Cr VI) (9).	-	30	30
7440-48-4	1379	Cobalt et composés (exprimés en tant que Co) (9).	5	40	-
7440-50-8	1392	Cuivre et composés (exprimés en tant que Cu) (9).	100 (**)	50	50
7439-89-6	1393	Fer et composés (exprimés en tant que Fe) (9).	-	3 000	3 000
7439-97-6	1387	Mercure et composés (exprimés en tant que Hg) (9).	10 (**)		1
7439-96-5	1394	Manganèse et composés (exprimés en tant que Mn) (9).	200 (**)	500	500
7440-02-0	1386	Nickel et composés (exprimés en tant	50 (**)	0	20

195

		que Ni) (9).			
7439-92-1	1382	Plomb et composés (exprimés en tant que Pb) (9).	200 (**)	0	20
7440-31-5	1380	Etain et composés (exprimés en tant que Sn) (9).	2 000	200	200
7440-32-6	1373	Titane et composés (exprimés en tant que Ti) (9).	-	100	100
7440-66-6	1383	Zinc et composés (exprimés en tant que Zn) (9).	200	100	100
15972-60-8	1101	Alachlore.	-	0	1
309-00-2	1103	Aldrine.	1	0	1
1912-24-9	1107	Atrazine.	-	0	1
57-74-9	1132	Chlordane.	1	1	1
143-50-0	1866	Chlordécone.	1	1	1
470-90-6	1464	Chlorfenvinphos.	-	0	1
85535-84-8	1955	Chloro-alkanes (C10-C13).	-	0	1
2921-88-2	1083	Chlorpyriphos.	-	0	1
789-02-06 50-29-3 53-19-0 72-54-8 3424-82-6 72-55-9	1147 1148 1143 1144 1145 1146	Total DDT (y compris les métabolites DDD et DDE).	1	0	1
107-06-2	1161	1,2-dichloroéthane (DCE).	1 000	0	10
75-09-2	1168	Dichlorométhane (DCM).	1 000	0	10
60-57-1	1173	Dieldrine.	1	0	1
330-54-1	1177	Diuron.	-	0	1
115-29-7	1743	Endosulphan (mélange d'isomères).	-	0	1
72-20-8	1181	Endrine.	1	0	1
	1106	Composés organohalogénés (exprimés en tant que AOX) (10).	-	1 000	1 000
76-44-8	1197	Heptachlore.	1	1	1
118-74-1	1199	Hexachlorobenzène (HCB).	10	0	1
87-68-3	1652	Hexachlorobutadiène (HCBd).	-	0	1
608-73-1	1200 1201 1202	1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane (HCH).	10	0	1
58-89-9	1203	Lindane.	1	0	1
2385-85-5		Mirex.	1	1	1
		PCDD + PCDF (dioxines + furannes) (en Teq) (11).	0,0001 (**)	0,0001	0,0001
608-93-5	1888	Pentachlorobenzène.	1	0	1
87-86-5	1235	Pentachlorophénol (PCP).	10	0	1
1336-36-3	1032	Biphényles polychlorés (PCB).	0,1	0,1	0,1
122-34-9	1263	Simazine.	-	0	1
127-18-4	1272	Tétrachloroéthylène (PER).	2 000	0	-
56-23-5	1276	Tétrachlorométhane (TCM).	100	0	-

12002-48-1	1630	Trichlorobenzènes (TCB) (tous les isomères).	10	0	-
71-55-6		1,1,1-trichloroéthane (TCE).	100	?-	-
79-34-5		1,1,2,2-tétrachloroéthane.	50	-	-
79-01-6	1286	Trichloréthylène (TRI).	2 000	0	-
67-66-3	1135	Trichlorométhane (chloroforme).	500	0	-
8001-35-2	1279	Toxaphène.	1	1	1
75-01-4	1753	Chlorure de vinyle.	1 000	10	10
120-12-7	1458	Anthracène.	50	0	1
71-43-2	1114	Benzène.	1 000	0	200
32534-81-9 32536-52-0 1163-19-5	1921 2609	Diphényléthers bromés (PBDE) (12).	-	0	1
25154-52-3	1957	Nonyphénols et éthoxylates de nonylphénol (NP/NPE).	-	0	1
100-41-4	1497	Ethylbenzène.	-	0	200
75-21-8		Oxyde d'éthylène.	1 000	10	10
34123-59-6	1208	Isoproturon.	-	0	1
91-20-3	1517	Naphtalène.	100	0	10
		Composés organostanniques (en tant que Sn total).	-	50	50
117-81-7	1461	Phtalate de di (2-éthylhexyl) (DEHP).	10	0	1
108-95-2	1440	Phénols (en tant que C total) (13).	1 000	20	20
191-24-2	1118	Benzo(g,h,i)pérylène.	-	0	-
207-08-9	1117	Benzo(k)fluoranthène.		0	50 5
193-39-5	1204	Indeno(1,2,3-cd)pyrène.		0	(en tant (en tant
50-32-8	1115	Benzo(a)pyrène.		0	que HAP)(14) que HAP)(14)
205-99-2	1116	Benzo(b)fluoranthène.		0	
		Hydrocarbures.	-	10 000	-
108-88-3	1278	Toluène.	-	0	200
688-73-3	1820	Tributylétain et composés (15).	-	0	1
892-20-6	1779	Triphénylétain et composés (16).	-	1	1
	1325	Carbone organique total (en tant que C total ou DCO/3).	-	50 000	-
		Demande chimique en oxygène (DCO).	-	150 000	-
		Demande biologique en oxygène (DBO5).	-	43 000	-
		Matières en suspension (MES).	-	300 000	-
1582-09-8	1289	Trifluraline.	-	0	1
1330-20-7	1780	Xylènes (17).	-	0	200
16887-00-6	1337	Chlorures (en tant que Cl total).	-	2 000 000	2 000 000

		Chlore et composés inorganiques (en tant que HCl).	10 000 (**)	-	-
1332-21-4	1759	Amiante.	1	1	1
57-12-5	1390	Cyanures (sous forme de CN total).	-	50	50
16984-48-8	1391	Fluorures (en tant que F total).	-	2 000	2 000
		Fluor et composés inorganiques (en tant que HF).	5 000 (**)	-	-
74-90-8		Acide cyanhydrique (HCN).	200	-	-
		Sulfure d'hydrogène (H <sub>2</sub> S).	3 000	-	-
14808-79-8	1338	Sulfates.	?	1 500 000	-
		Particules (PM10).	50 000	-	-
		Poussières totales.	150 000 (*)	-	-
1806-26-4	1920	Octylphénols et éthoxylates d'octylphénol.	-	0	-
206-44-0	1191	Fluoranthène.	-	0	-
465-73-6	1207	Isodrine.	-	0	-
36355-01-8	1922	Hexabromobiphényle.	0,1	0,1	0,1
50-00-0	1702	Aldéhyde formique (formaldéhyde).	1 500	300	-
62-53-3	2605	Aniline.	-	3 000	-
302-01-2		Hydrazine.	100	70	-
67-56-1	2052	Méthanol (alcool méthylique).	20 000	5 000	-
75-07-0		Acétaldéhyde (aldéhyde acétique ou éthanal).	200	-	-
107-13-1		Acrylonitrile.	1 000	-	-
106-99-0		1,3-butadiène.	15 000	-	-
74-87-3		Chlorométhane (chlorure de méthyle).	15 000	-	-
1319-77-3		Crésol (mélanges d'isomères).	200	-	-
123-91-1		1,4-dioxane.	1 000	-	-
106-89-8		Epichlorhydrine (1-chloro-2,3-époxypropane).	100	-	-
75-56-9		Oxyde de propylène (1,2-époxypropane).	2 000	-	-
75-15-0		Sulfate de carbone.	50 000	-	-
(*) Pour les installations de combustion de puissance thermique supérieure à 20 MW, ce seuil est fixé à 0.					
(**) Pour les installations d'incinération de déchets non dangereux de capacité supérieure à 3 tonnes par heure et les installations d'incinération de déchets dangereux de capacité supérieure à 10 tonnes par jour, ce seuil est fixé à 0.					

## **ANNEXE 2**

Exemple de calcul de l'incertitude déterminé pour le mesurage d'une concentration par méthode automatique (cas du CO)



Les équations de modélisation ainsi que les calculs des incertitudes partielles sont liés aux valeurs mesurées par l'analyseur et exprimées en ppm.

La concentration en CO est égale à la concentration indiquée par l'analyseur à laquelle on ajoute les corrections dues aux écarts associés aux grandeurs d'influence et aux caractéristiques de performance de l'analyseur

$$C_{CO, ppm} = C_{CO, lue} + Corr_{lin} + Corr_{0, dér} + Corr_{s, dér} + Corr_{rép} + Corr_{ajust} + \sum_{j=1}^p Corr_{inf} + Corr_{int}$$

(1)

Où

$C_{CO, ppm}$  est la concentration de CO en ppm ;

$C_{CO, lue}$  est la concentration de CO indiquée par l'analyseur ;

$Corr_{lin}$  est la correction due à l'écart de linéarité ;

$Corr_{0, dér}$ ,  $Corr_{s, dér}$  sont les corrections des dérives du zéro et de sensibilité ;

$Corr_{rép}$  est la correction de la répétabilité du mesurage ;

$Corr_{ajust}$  est la correction de l'ajustage ;

$\sum_{j=1}^p Corr_{inf}$  est la correction due aux grandeurs d'influence (température ambiante, pression atmosphérique, débit volumique de l'échantillon, tension) ;

$Corr_{int}$  est la correction des interférents.

Les corrections sont spécifiques à chaque analyseur. Il arrive parfois que la valeur de la correction soit nulle. Par exemple, les paramètres d'influence (grandeurs d'influence : température ambiante, pression atmosphérique et interférents) peuvent augmenter ou diminuer au cours de la période de mesurage et ne sont généralement pas mesurés ; par conséquent, nous pouvons considérer que zéro constitue la meilleure correction à appliquer.

Que les corrections soient égales à zéro ou pas, les incertitudes associées à ces corrections doivent être prises en compte dans le calcul de l'incertitude globale. L'incertitude type composée associée au mesurage du CO s'obtient à l'aide de l'équation :

$$u^2(C_{CO, ppm}) = \sum_{i=1}^N \left[ \left( \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial X_i} \right)^2 u^2(X_i) \right] \quad (2)$$

où

$u(C_{CO, ppm})$  est l'incertitude-type combinée associée au mesurage du CO ;

$X_i, i = 1 \text{ à } N$  sont les grandeurs d'influence ;

$\frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial X_i}$  est le coefficient de sensibilité de  $C_{CO, ppm}$ , pour  $X_i$  ;

$u(X_i)$  est l'incertitude-type associée à  $X_i$  ;

$\frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial X_i} u(X_i)$  est l'incertitude partielle liée à  $X_i$ .

Le développement de l'équation (B.2) est le suivant :

$$\begin{aligned}
 u^2(C_{CO, ppm}) &= \left( \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial C_{CO, lue}} \right)^2 u^2(C_{CO, lue}) + \left( \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{lin}} \right)^2 u^2(Corr_{abs ajust}) + \left( \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{0, dér}} \right)^2 u^2(Corr_{0, dér}) \\
 &+ \left( \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{s, dér}} \right)^2 u^2(Corr_{s, dér}) + \left( \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{rép}} \right)^2 u^2(Corr_{rép}) + \left( \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{ajust}} \right)^2 u^2(Corr_{ajust}) \\
 &+ \left( \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{temp}} \right)^2 u^2(Corr_{temp}) + \left( \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{a, press}} \right)^2 u^2(Corr_{a, press}) + \left( \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{s, vf}} \right)^2 u^2(Corr_{s, vf}) \\
 &+ \left( \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_v} \right)^2 u^2(Corr_v) + \left( \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{int}} \right)^2 u^2(Corr_{int})
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

### Calcul des incertitudes partielles

Coefficients de sensibilité

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial C_{CO, lue}} &= \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{lin}} = \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{0, dér}} = \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{s, dér}} = \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{rép}} = \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{ajust}} = \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{temp}} = \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{a, press}} \\
 \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{s, vf}} &= \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_v} = \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{int}} = 1
 \end{aligned}$$

$u(C_{CO, lue})$  : l'incertitude liée aux valeurs de la concentration est due à la résolution de l'analyseur et de l'acquisition des données. L'incertitude peut être estimée comme négligeable.

$u(Corr_{lin})$  : si  $X_{lin, max}$  est la caractéristique de performance équivalant à l'écart maximal entre la valeur mesurée et la valeur donnée par la régression linéaire obtenue au cours de l'essai en laboratoire. Nous pouvons alors considérer que l'écart de linéarité a une probabilité équivalente

d'accepter toute valeur comprise dans l'intervalle  $[-X_{lin,max} ; + X_{lin,max}]$ . L'incertitude-type est calculée par application d'une distribution rectangulaire.

Si la caractéristique de performance est exprimée en % de la plage :

$$u(Corr_{lin}) = \frac{X_{lin,max} / 100 \times \text{gamme}}{\sqrt{3}}$$

$$\frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{lin}} u(Corr_{lin}) = \frac{X_{lin,max} / 100 \times \text{gamme}}{\sqrt{3}}$$

$u(Corr_{0,dér})$ ,  $u(Corr_{s,dér})$  : où  $X_{0,dér}$  et  $X_{s,dér}$  sont les dérivés du zéro et de la sensibilité. Nous pouvons supposer que les dérivés ont la même probabilité d'accepter toute valeur comprise dans les intervalles  $[-X_{0,dér} ; + X_{0,dér}]$  et  $[-X_{s,dér} ; + X_{s,dér}]$ . Les incertitudes-types sont calculées par application d'une distribution rectangulaire :

$$u(Corr_{0,dér}) = \frac{X_{0,dér}}{\sqrt{3}} \text{ et } u(Corr_{s,dér}) = \frac{X_{s,dér}}{\sqrt{3}}$$

$$\text{Alors } \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{0,dér}} u(Corr_{0,dér}) = \frac{X_{0,dér}}{\sqrt{3}} \text{ et } \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{s,dér}} u(Corr_{s,dér}) = \frac{X_{s,dér}}{\sqrt{3}}$$

$u(Corr_{rép})$  : l'incertitude-type due à la répétabilité est égale à l'écart-type de répétabilité calculé sur la base des résultats des répétitions des mesurages.

Il est possible de procéder à plusieurs essais à des concentrations différentes (au moins à zéro et au niveau du réglage de la sensibilité). Mais, seule l'une des valeurs doit être incluse dans le calcul :

choisir l'écart-type de répétabilité correspondant à la concentration la plus proche de celle mesurée dans la cheminée (dans l'exemple : la valeur limite d'émission) ;

ou l'écart-type (relatif) de répétabilité le plus élevé, indépendamment de la concentration mesurée dans la cheminée.

Dans l'exemple, la valeur choisie correspond à l'écart-type de répétabilité le plus élevé :

$$u(Corr_{rép}) = \max(S_{0,rép} ; S_{s,rép}) = S_{rép}$$

où

$S_{0,rép}$  est l'incertitude-type associée à zéro ;

$S_{s,rép}$  est l'incertitude-type au niveau du réglage de la sensibilité.

$$\text{Alors } \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{rép}} u(Corr_{rép}) = S_{rép}$$

Les incertitudes-types associées aux grandeurs d'influence  $u(Corr_{temp})$ ,  $u(Corr_{a,press})$ ,  $u(Corr_{s,vf})$  et  $u(Corr_V)$  : au cours de l'essai en laboratoire, les grandeurs d'influence sont soumises à essai pour une valeur du paramètre et les effets des grandeurs d'influence sont supposés être proportionnels à la valeur du paramètre. La correction de l'effet d'une grandeur d'influence est également proportionnelle à sa variation.

$X_j$  est une grandeur d'influence :  $Corr_{X_j} = c_j \times \Delta X_j$

où

$c_j$  est une constante ;

$\Delta X_j$  est la variation de la grandeur d'influence.

L'incertitude associée à la correction s'obtient à l'aide de l'équation suivante :

$$u^2(Corr_{X_j}) = \left( \frac{\partial Corr_{X_j}}{\partial \Delta X_j} \right)^2 u^2(\Delta \Delta_j)$$

où

$\frac{\partial Corr_{X_j}}{\partial \Delta X_j} = c_j$  est le coefficient de sensibilité ; le facteur de sensibilité correspond à l'effet de variation  $\Delta X_j$  de la grandeur d'influence en réponse à l'analyseur. Les coefficients de sensibilité sont déterminés par des essais en laboratoire.

$u(\Delta_j)$  est l'incertitude-type associée à la variation de la grandeur d'influence entre les périodes d'étalonnage et de mesurage. Nous pouvons supposer que la grandeur d'influence a la même probabilité d'accepter toute valeur comprise dans l'intervalle

Dans la norme EN ISO 14956, le calcul de l'incertitude-type associée à la variation de la grandeur d'influence s'obtient à l'aide de l'équation suivante :

$$u(\Delta X_j) = \sqrt{\frac{(x_{j,max} - x_{j,ajust})^2 + (x_{j,min} - x_{j,ajust}) \times (x_{j,max} - x_{j,ajust}) + (x_{j,min} - x_{j,ajust})^2}{3}}$$

où

$x_{j,min}$  est la valeur minimale de la grandeur d'influence  $X_j$  au cours de la période de mesurage ;

$x_{j,max}$  est la valeur maximale de la grandeur d'influence  $X_j$  au cours de la période de mesurage ;

$x_{j,ajust}$  est la valeur de la grandeur d'influence  $X_j$  au cours de l'ajustage de l'analyseur.

$$\text{Alors } \frac{\partial C_{\text{CO, ppm}}}{\partial \text{Corr}_{X_j}} u(\text{Corr}_{X_j}) = \frac{\partial \text{Corr}_{X_j}}{\partial X_j} u(\Delta I_j)$$

$$\frac{\partial C_{\text{CO, ppm}}}{\partial \text{Corr}_{X_j}} u(\text{Corr}_{X_j}) = c_j \sqrt{\frac{(x_{j,\text{max}} - x_{j,\text{ajust}})^2 + (x_{j,\text{min}} - x_{j,\text{ajust}})^2 \times (x_{j,\text{max}} - x_{j,\text{ajust}}) + (x_{j,\text{min}} - x_{j,\text{ajust}})^2}{3}}$$

Le calcul peut être simplifié dans les deux cas suivants :

Premier cas : si la valeur  $X_{j,\text{ajust}}$  est au centre de l'intervalle  $[X_{j,\text{max}}; X_{j,\text{min}}]$  :

$$u(\Delta I_j) = \frac{(x_{j,\text{max}} - x_{j,\text{min}})}{\sqrt{12}} \quad \text{et} \quad \frac{\partial C_{\text{CO, ppm}}}{\partial \text{Corr}_{X_j}} u(\text{Corr}_{X_j}) = c_j \frac{(x_{j,\text{max}} - x_{j,\text{min}})}{\sqrt{12}}$$

Deuxième cas : si la valeur  $X_{j,\text{ajust}}$  est égale à  $X_{j,\text{max}}$  ou  $X_{j,\text{min}}$  :

$$u(\Delta I_j) = \frac{(x_{j,\text{max}} - x_{j,\text{min}})}{\sqrt{3}} \quad \text{et} \quad \frac{\partial C_{\text{CO, ppm}}}{\partial \text{Corr}_{X_j}} u(\text{Corr}_{X_j}) = c_j \frac{(x_{j,\text{max}} - x_{j,\text{min}})}{\sqrt{3}}$$

Les incertitudes-types associées aux interférents : le cas des interférents et le cas des grandeurs d'influence sont similaires. L'effet des interférents est soumis à essai pour une concentration d'interférent et est vraisemblablement proportionnel à la valeur du paramètre. La correction de l'effet d'une grandeur d'influence est également proportionnelle à sa variation.

Si  $Int_j$  est un interférent pour le composé mesuré, et  $\Delta Int_j$  son intervalle de variation au cours de la période de mesurage, l'incertitude-type de la correction s'obtient par l'équation suivante :

$$u^2(\text{Corr}_{Int_j}) = \left( \frac{\partial \text{Corr}_{Int_j}}{\partial \Delta Int_j} \right)^2 u^2(\Delta Int_j)$$

où

$\frac{\partial \text{Corr}_{Int_j}}{\partial \Delta Int_j}$  est le coefficient de sensibilité ; les coefficients de sensibilité sont déterminés par des essais en laboratoire ;

$u(\Delta I_j)$  est l'incertitude-type associée à la variation de la concentration de l'interférent  $Int_j$  au cours de la période de mesurage. Nous pouvons supposer que la grandeur d'influence a la même probabilité d'accepter toute valeur comprise dans l'intervalle  $\Delta Int_j$ .

Dans la norme EN ISO 14956, le calcul de l'incertitude-type associée à la variation de la grandeur d'influence s'obtient à l'aide de l'équation suivante :

$$u(\Delta I_j) = \sqrt{\frac{(Int_{j,max} - Int_{j,ajust})^2 + (Int_{j,min} - Int_{j,ajust}) \times (Int_{j,max} - Int_{j,ajust}) + (Int_{j,min} - Int_{j,ajust})^2}{3}}$$

où

$Int_{j,min}$  est la concentration minimale de l'interfèrent  $Int_j$  au cours de la période de mesurage ;

$Int_{j,max}$  est la concentration maximale de l'interfèrent  $Int_j$  au cours de la période de mesurage ;

$Int_{j,ajust}$  est la concentration de l'interfèrent  $Int_j$  dans le gaz pour étalonnage utilisée pour ajuster l'analyseur.

$$\text{Alors } \frac{\partial C_{CO,ppm}}{\partial Corr_{Intj}} u(Corr_{Intj}) = \left( \frac{\partial Corr_{Intj}}{\partial \Delta Int_j} \right) u(\Delta I_j)$$

$$\boxed{\frac{\partial C_{CO,ppm}}{\partial Corr_{Intj}} u(Corr_{Intj}) = \frac{c_j}{Int_{j,test}} \times \sqrt{\frac{(Int_{j,max} - Int_{j,ajust})^2 + (Int_{j,min} - Int_{j,ajust}) \times (Int_{j,max} - Int_{j,ajust}) + (Int_{j,min} - Int_{j,ajust})^2}{3}}}$$

où  $c_j$  est le coefficient de sensibilité ;

$Int_{j,test}$  est la concentration de l'interfèrent utilisée pour déterminer le coefficient de sensibilité  $c_j$  au cours de l'essai en laboratoire.

$$\frac{c_j}{Int_{j,test}} = \frac{\partial Corr_{Intj}}{\partial \Delta Int_j}$$

Le calcul peut être simplifié si la valeur  $X_{j,ajust}$  est égale à zéro, c'est à dire si la concentration de l'interfèrent dans le gaz pour étalonnage est égale à zéro, ce qui est souvent le cas. L'incertitude-type s'obtient à l'aide de l'équation suivante :

$$u(\Delta I_j) = \sqrt{\frac{Int_{j,max}^2 + Int_{j,min} \times Int_{j,max} + Int_{j,min}^2}{3}}$$

$$\boxed{\frac{\partial C_{CO,ppm}}{\partial Corr_{Intj}} u(Corr_{Intj}) = \frac{c_j}{Int_{j,test}} \times \sqrt{\frac{Int_{j,max}^2 + Int_{j,min} \times Int_{j,max} + Int_{j,min}^2}{3}}}$$

Tous les interférents ne doivent pas être inclus dans le calcul de l'incertitude globale. Conformément à la norme ISO 14956, le calcul doit inclure la valeur la plus élevée entre la somme  $S_{int, p}$  des interférents ayant un impact positif dans la réponse de l'analyseur et la somme  $S_{int, n}$  des interférents ayant un impact négatif.

$$S_{int, p} = \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{Int, p1}} u(Corr_{int, p1}) + \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{Int, p2}} u(Corr_{int, p2}) + \dots + \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{Int, pk}} u(Corr_{int, pk})$$

$$S_{int, n} = \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{Int, n1}} u(Corr_{int, n1}) + \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{Int, n2}} u(Corr_{int, n2}) + \dots + \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{Int, nt}} u(Corr_{int, nt})$$

où

$S_{int, p}$  est la somme des interférents ayant un impact positif ;

$\frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{Int, p1}} u(Corr_{int, p1})$  est l'incertitude partielle due au 1<sup>er</sup> interférent ayant un impact positif ;

$\frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{Int, pk}} u(Corr_{int, pk})$  est l'incertitude partielle due au k<sup>ème</sup> interférent ayant un impact positif ;

$S_{int, n}$  est la somme des interférents ayant un impact négatif ;

$\frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{Int, n1}} u(Corr_{int, n1})$  est l'incertitude partielle due au 1<sup>er</sup> interférent ayant un impact négatif ;

$\frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{Int, nt}} u(Corr_{int, nt})$  est l'incertitude partielle due au t<sup>ème</sup> interférent ayant un impact négatif ;

$$\left[ \left( \frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{int}} \right)^2 u^2(Corr_{int}) = \max [S_{int, p}^2 ; S_{int, n}^2] \right]$$

$u(Corr_{ajust})$  : l'incertitude-type  $u(Corr_{ajust})$  est calculée à partir de l'incertitude du gaz pour étalonnage. En général, l'incertitude indiquée par le fabricant est l'incertitude élargie ; si  $X_{cal}$  est l'incertitude élargie du gaz pour étalonnage exprimée en % relatif, l'incertitude-type de la correction au niveau de la VLE est :

$$u(Corr_{ajust}) = \frac{X_{cal} / 100 \times VLE}{2}$$

Alors 
$$\frac{\partial C_{CO, ppm}}{\partial Corr_{ajust}} u(Corr_{ajust}) = \frac{X_{cal} / 100 \times VLE}{2}$$

### Résultat du calcul de l'incertitude composée

Tableau 36 Résultats du calcul des incertitudes partielles

Caractéristique de performance	Incertitude-type partielle	Valeur de l'incertitude-type partielle à la valeur limite (en ppm)
Écart de linéarité	$u(Corr_{lin})$	$\frac{(0,6/100) \times 100}{\sqrt{3}} = 0,35$
Dérive du zéro	$u(Corr_{0,dér})$	$\frac{(0,01/100) \times 100}{\sqrt{3}} = 0,006$
Dérive de sensibilité	$u(Corr_{s,dér})$	$\frac{(0,5/100) \times 100}{\sqrt{3}} = 0,29$
Sensibilité au débit volumique de l'échantillon	$u(Corr_{s,vf})$	$\frac{(0,2/100)}{10} \times 100 \times \frac{5 \times 2}{\sqrt{3}} = 0,12$
Sensibilité à la pression atmosphérique	$u(Corr_{a,press})$	$(0,4/100) \times 40 \times \frac{100 - 99}{\sqrt{3}} = 0,09$ pour CO
Sensibilité à la température ambiante	$u(Corr_{temp})$	$\frac{(0,5/100)}{10} \times 100 \times \sqrt{\frac{(308 - 285)^2 + (308 - 285)(283 - 285) + (283 - 285)^2}{3}} = 0,64$



Sensibilité à la tension	$u(Corr_V)$	$\frac{(0,12/100)}{10} \times 100 \times \frac{2 \times (230/100 \times 5)}{\sqrt{12}} = 0,08$
Interfèrent : CH <sub>4</sub>	$u(Corr_{CH_4})$	$\frac{1,6}{50} \times \sqrt{\frac{10^2}{3}} = 0,19$
Interfèrent : CO <sub>2</sub>	$u(Corr_{CO_2})$	$\frac{-0,6}{15} \times \sqrt{\frac{12^2 + 12 \times 8 + 8^2}{3}} = -0,41$
Répétabilité en laboratoire au niveau de la sensibilité	$u(Corr_{rép})$	$(0,45/100) \times 100 = 0,45$
Incertitude du gaz pour étalonnage	$u(Corr_{ajust})$	$\frac{(2/100) \times 40}{2} = 0,4$

### Calcul de l'incertitude composée

$$S_{int,n} > S_{int,p}$$

$$u^2(Corr_{abs\ ajust}) + u^2(Corr_{0,dér}) + u^2(Corr_{s,dér}) + u^2(Corr_{rép}) + u^2(Corr_{ajust}) + u^2(Corr_{s,vf}) \\ + u^2(Corr_{a,press}) + u^2(Corr_{temp}) + u^2(Corr_{volt}) + S_{int,n}^2 \\ u(C_{CO,ppm}) = \sqrt{\quad}$$

$$u(C_{CO,ppm}) = 1,12 \text{ ppm}$$

### Conversion des concentrations en mg/m<sup>3</sup>

La concentration en mg/m<sup>3</sup> est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$C_{\text{mg/m}^3} = C_{\text{ppm}} \frac{M_{\text{mol}}}{V_{\text{mol,std}}}$$

Si les incertitudes associées à  $M_{\text{mol}}$  et  $V_{\text{mol,std}}$  sont négligées (les incertitudes sont dues au fait que les valeurs sont arrondies et dépendent du nombre de chiffres), l'incertitude-type associée au

résultat calculé en  $\text{mg}/\text{m}_0^3$  est obtenue à l'aide des équations

suivantes :  $u^2(C_{\text{mg}/\text{m}_0^3}) = \left( \frac{M_{\text{mol}}}{V_{\text{mol, std}}} \right)^2 u^2(C_{\text{ppm}})$

$$u(C_{\text{CO, mg}/\text{m}_0^3}) = 1,40 \text{ mg}/\text{m}_0^3$$

$$U_c(C_{\text{CO, mg}/\text{m}_0^3}) = \pm 2,8 \text{ mg}/\text{m}_0^3 \quad (k = 2)$$

$$U_{c, \text{rel}}(C_{\text{CO, mg}/\text{m}_0^3, \text{rel}}) = \pm 5,6 \% \text{ relatif} \quad (k = 2)$$

### Évaluation de la conformité avec les exigences relatives à la qualité du mesurage

Interférents ayant un impact positif :

$$\text{Total} = \frac{1,6 + 0,8}{100} \times 100 = 2,4 \% \text{ de la plage}$$

Total < 4 % de la plage

Interférents ayant un impact négatif :

$$\text{Total} = \frac{-1,6}{100} \times 100 = -1,6 \% \text{ de la plage}$$

$|\text{Total}| < 4 \% \text{ de la plage}$

Toutes les valeurs des caractéristiques de performance obtenues lors des essais satisfont aux exigences.

Conclusion : la méthode de mesurage satisfait aux exigences

## **ANNEXE 3**

Exemple de calcul de l'incertitude-type de la concentration  
particulaire et gazeuse mesurée par une méthode manuelle  
(cas du HF)

Concentration totale en HF dans les conditions normales et à la teneur d'oxygène mesurée

$$C_{HFt,0,s} = C_{HF1,0,s} + C_{HF2,0,s} = \frac{Q_{HF1}}{V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s}} + \frac{Q_{HF2} \times v_s}{V_{m2,0,s}} \dots(1)$$

avec

Volume d'air échantillonné par la ligne principale aux conditions normales (en  $m_0^3$ ) :

$$V_{m1,0,s} = V_{m1,s} \times \frac{T_{std}}{T_{m1}} \times \frac{P_{m1}}{P_{std}} \dots(2)$$

Volume d'air échantillonné par la ligne secondaire aux conditions normales (en  $m_0^3$ )

$$V_{m2,0,s} = V_{m2,s} \times \frac{T_{std}}{T_{m2}} \times \frac{P_{m2}}{P_{std}} \dots(2)$$

où

$C_{HFt,0,s}$  est la concentration totale en HF (en microgrammes par mètre cube sec aux conditions normales) mesurée ;

$C_{HF1,0,s}$  est la concentration en HF particulaire (en microgrammes par mètre cube sec aux conditions normales) mesurée sur la ligne principale ;

$C_{HF2,0,s}$  est la concentration en HF gazeux (en microgrammes par mètre cube sec aux conditions normales) mesurée sur la ligne secondaire ;

$Q_{HF1}$  est la quantité en HF (en microgrammes par filtre) dosée sur le filtre ;

$Q_{HF2}$  est la quantité en HF (en microgrammes par litre) dosée dans la solution échantillon d'absorption ;

$v_s$  est le volume de la solution échantillon d'absorption (en litres) ;

$V_{m1,0,s}$  est le volume de gaz prélevé dans la ligne principale, sec et dans des conditions normales (en mètres cubes) ;

$V_{m2,0,s}$  est le volume de gaz prélevé dans la ligne secondaire, sec et dans des conditions normales (en mètres cubes) ;

$T_{m1}$  est la température moyenne (en kelvins) du gaz prélevé au niveau du compteur à gaz volumétrique de la ligne principale ;

$T_{m2}$  est la température moyenne (en kelvins) du gaz prélevé au niveau du compteur à gaz volumétrique de la ligne secondaire ;

$T_{std}$  est la température normale, 273 K ;

$P_{m1}$  est la pression absolue (en kilopascals) au niveau du compteur à gaz volumétrique de la ligne principale ;  $P_{m1}$  est égal à la somme de la pression relative mesurée au compteur à gaz volumétrique de la ligne principale  $P_{rel,1}$  et de la pression atmosphérique  $P_{atm}$  ;

$P_{m2}$  est la pression absolue (en kilopascals) au compteur à gaz volumétrique de la ligne principale ;  $P_{m2}$  est égal à la somme de la pression relative mesurée au compteur à gaz volumétrique de la ligne secondaire  $P_{rel,2}$  et de la pression atmosphérique  $P_{atm}$  ;

$P_{std}$  est la pression normale, 101,325 kPa ;

$V_{m1,s}$  est le volume de gaz prélevé dans la ligne principale (en mètre cube sec) obtenu par la différence entre les valeurs indiquées par le compteur à gaz volumétrique à la fin de la période de prélèvement et les valeurs indiquées au début de la période. La valeur au début de la période de prélèvement correspond au relevé d'un indicateur ; la valeur à la fin de la période de prélèvement correspond au relevé d'une mesure ;

$V_{m2,s}$  est le volume de gaz prélevé dans la ligne secondaire (en mètre cube sec) obtenu par la différence entre les valeurs indiquées par le compteur à gaz volumétrique à la fin de la période de prélèvement et les valeurs indiquées au début de la période. La valeur au début de la période de prélèvement correspond au relevé d'un indicateur ; la valeur à la fin de la période de prélèvement correspond au relevé d'une mesure.

Conversion de la concentration de HF total à la concentration d'O<sub>2</sub> de référence :

$$C_{HFt,0,s,O_2,ref} = C_{HFt,0,s} \frac{20,9 - O_{2,ref}}{20,9 - O_{2,mes}} \quad (4)$$

où

$C_{HFt,0,s,O_2,ref}$  est la concentration de HF total à la concentration d'O<sub>2</sub> de référence ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}_0^{-3}$ ) ;

$C_{HFt,0,s}$  est la concentration de HF total à la concentration d'O<sub>2</sub> mesurée dans le conduit ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}_0^{-3}$ ) ;

$O_{2,ref}$  est la concentration d'O<sub>2</sub> de référence (en pourcentage volumique) ;

$O_{2,mes}$  est la concentration d'O<sub>2</sub> mesurée dans le conduit (en pourcentage volumique).

Calcul des volumes prélevés aux conditions normales :

$$V_{m1,0,s} = 1,584 \times \frac{273}{299,1} \times \frac{100,285}{101,325} = 1,431 \text{ m}_0^3$$

$$V_{m2,0,s} = 0,049 \times \frac{273}{296,2} \times \frac{100,281}{101,325} = 0,045 \text{ m}_0^3$$

Calcul de la concentration :

La concentration totale dans des conditions de température et de pression normales et à la concentration d'O<sub>2</sub> mesurée est égale à :

$$C_{HFt,0,s} = \frac{649,2}{1,431+0,045} + \frac{861,6 \times 0,200}{0,045} = 439,97 + 3855,05 = 4295,02 \quad \mu\text{g}/\text{m}_0^3 = 4,30 \text{ mg}/\text{m}_0^3$$

La concentration dans des conditions de température et de pression normales et à la concentration d'O<sub>2</sub> de référence est égale à :

$$C_{HFt,0,s,O_2,ref} = 4295,02 \times \frac{20,9-11}{20,9-12,3} = 4944,3 \quad \mu\text{g}/\text{m}_0^3 = 4,94 \text{ mg}/\text{m}_0^3$$

### Equation de modélisation et application de la règle de propagation

Expression du calcul de l'incertitude composée de  $C_{HFt,0,s}$  d'après (1) :

$$u_{c_2}(C_{HFt,0,s}) = \left( \frac{\partial C_{HFt,0,s}}{\partial Q_{HF2}} \right)^2 \times u^2(Q_{HF2}) + \left( \frac{\partial C_{HFt,0,s}}{\partial v_s} \right)^2 \times u^2(v_s) + \left( \frac{\partial C_{HFt,0,s}}{\partial V_{m2,0,s}} \right)^2 \times u^2(V_{m2,0,s}) \quad (5)$$

$$\left( \frac{\partial C_{HFt,0,s}}{\partial Q_{HF1}} \right)^2 \times u^2(Q_{HF1}) + \left( \frac{\partial C_{HFt,0,s}}{\partial V_{m1,0,s}} \right)^2 \times u^2(V_{m1,0,s})$$

Expression du calcul d'incertitude composée de  $V_{m1,0,s}$  et de  $V_{m2,0,s}$  d'après (2) et (.3) :

$$u^2(V_{mx,0,s}) = \left( \frac{\partial V_{mx,0,s}}{\partial V_{mx,s}} \right)^2 \times u^2(V_{mx,s}) + \left( \frac{\partial V_{mx,0,s}}{\partial P_{atm}} \right)^2 \times u^2(P_{atm}) + \left( \frac{\partial V_{mx,0,s}}{\partial P_{relx}} \right)^2 \times u^2(P_{relx}) \quad (6)$$

$$\left( \frac{\partial V_{mx,0,s}}{\partial T_{mx}} \right)^2 \times u^2(T_{mx})$$

Où  $x = 1$  pour la ligne principale et  $x = 2$  pour la ligne secondaire.

Facteurs de sensibilité de l'équation (5) :

$$\left( \frac{\partial C_{HFt,0,s}}{\partial Q_{HF2}} \right) = \frac{C_{HFt,0,s} \times v_s \times (V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s})}{Q_{HF2} \times v_s \times (V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s}) + Q_{HF1} \times V_{m2,0,s}} \quad (7)$$

$$\left( \frac{\partial C_{HFt,0,s}}{\partial v_s} \right) = \frac{C_{HFt,0,s} \times Q_{HF2} \times (V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s})}{Q_{HF2} \times v_s \times (V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s}) + Q_{HF1} \times V_{m2,0,s}} \quad (8)$$

$$\left( \frac{\partial C_{HFt,0,s}}{\partial Q_{HF1}} \right) = \frac{C_{HFt,0,s} \times V_{m2,0,s}}{Q_{HF2} \times v_s \times (V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s}) + Q_{HF1} \times V_{m2,0,s}} \quad (9)$$

$$\left( \frac{\partial C_{HFt,0,s}}{\partial V_{m1,0,s}} \right) = \frac{-C_{HFt,0,s} \times Q_{HF1} \times V_{m2,0,s}}{(Q_{HF2} \times v_s \times (V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s}) + Q_{HF1} \times V_{m2,0,s}) \times (V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s})} \quad (10)$$

$$\left( \frac{\partial C_{HFt,0,s}}{\partial V_{m2,0,s}} \right) = \frac{-C_{HFt,0,s} \times (Q_{HF2} \times v_s \times (V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s})^2 + Q_{HF1} \times V_{m2,0,s}^2)}{(Q_{HF2} \times v_s \times (V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s}) + Q_{HF1} \times V_{m2,0,s}) \times (V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s}) \times V_{m2,0,s}} \quad (11)$$

L'équation (5) devient :

$$\begin{aligned} \left( \frac{u_{e^2}(C_{HFt,0,s})}{C_{HFt,0,s}^2} \right) &= \left( \frac{Q_{HF2} \times v_s \times (V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s})}{Q_{HF2} \times v_s \times (V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s}) + Q_{HF1} \times V_{m2,0,s}} \right)^2 \times \left( \frac{u^2(Q_{HF2})}{Q_{HF2}^2} + \frac{u^2(v_s)}{v_s^2} \right) + \\ &\left( \frac{V_{m2,0,s} \times Q_{HF1}}{Q_{HF2} \times v_s \times (V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s}) + Q_{HF1} \times V_{m2,0,s}} \right)^2 \times \left( \frac{u^2(Q_{HF1})}{Q_{HF1}^2} \right) + \\ &\left( \frac{-V_{m1,0,s} \times V_{m2,0,s} \times Q_{HF1}}{(Q_{HF2} \times v_s \times (V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s}) + Q_{HF1} \times V_{m2,0,s}) \times (V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s})} \right)^2 \times \\ &\left( \frac{u^2(V_{m1,s})}{V_{m1,s}^2} + \frac{u^2(P_{atm})}{P_{ml}^2} + \frac{u^2(P_{rel1})}{P_{ml}^2} + \frac{u^2(T_{m1})}{T_{ml}^2} \right) + \\ &\left( \frac{-Q_{HF2} \times v_s \times (V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s})^2 + Q_{HF1} \times V_{m2,0,s}^2}{(Q_{HF2} \times v_s \times (V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s}) + Q_{HF1} \times V_{m2,0,s}) \times (V_{m1,0,s} + V_{m2,0,s})} \right)^2 \times \\ &\left( \frac{u^2(V_{m2,s})}{V_{m2,s}^2} + \frac{u^2(P_{atm})}{P_{m2}^2} + \frac{u^2(P_{rel2})}{P_{m2}^2} + \frac{u^2(T_{m2})}{T_{m2}^2} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

L'équation (D.6) devient :

$$\frac{u^2(V_{mx,0,s})}{V_{mx,0,s}^2} = \frac{u^2(V_{mx,s})}{V_{mx,s}^2} + \frac{u^2(P_{atm})}{P_{atm}^2} + \frac{u^2(P_{relx})}{P_{relx}^2} + \frac{u^2(T_{mx})}{T_{mx}} \quad (13)$$

Expression du calcul de l'incertitude composée de  $C_{HFt,0,s,O2ref}$  :

La teneur en oxygène de référence  $O_{2,ref}$  étant une valeur choisie, son incertitude est nulle, et l'application de la loi de propagation de l'incertitude à l'équation (D.4) conduit à l'équation suivante :

$$u_{c,2}(C_{HFt,0,s,O2ref}) = \left( \frac{\partial C_{HFt,0,s,O2ref}}{\partial C_{HFt,0,s}} \right)^2 \times u^2(C_{HFt,0,s}) + \left( \frac{\partial C_{HFt,0,s,O2ref}}{\partial O_{2,mes}} \right)^2 \times u^2(O_{2,mes}) \quad (14)$$

Facteurs de sensibilité :

$$\frac{\partial C_{HFt,0,s,O2ref}}{\partial C_{HFt,0,s}} = \frac{20,9 - O_{2,ref}}{20,9 - O_{2,mes}} \quad (15)$$

$$\frac{\partial C_{HFt,0,s,O2ref}}{\partial O_{2,mes}} = \frac{(20,9 - O_{2,ref}) \times C_{HFt,0,s}}{(20,9 - O_{2,mes})^2}$$

L'équation (D.14) devient :

$$u_c \left( C_{HFt,0,s,O2ref} \right) = C_{HFt,0,s,O2ref} \sqrt{\frac{u^2(C_{HFt,0,s})}{C_{HFt,0,s}^2} + \frac{u^2(O_{2,mes})}{(20,9 - O_{2,mes})^2}} \quad (16)$$

## Résultats des calculs des incertitudes-types

Tableau 3 — Résultats des calculs des incertitudes-types

Caractéristique de performance	Valeur de l'incertitude-type à la valeur limite	Incertitude-type relative
Volume de la solution d'absorption	$u(v_s) = \sqrt{\left(\frac{1,4}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{2}{2\sqrt{3}}\right)^2} + 0,5^2 = 1,112$	$\frac{u(v_s)}{v_s} = 0,0056$
Détermination de la quantité $Q_{HF1}$ sur le filtre	$u(Q_{HF1}) = \frac{2}{100} \times 642,2 = 12,99 \text{ } \mu\text{g} / \text{filtre}$	$\frac{u(Q_{HF1})}{Q_{HF1}} = 0,02$
Détermination de la quantité $Q_{HF2}$ dans la solution d'absorption	$u(Q_{HF2}) = \frac{1,5}{100} \times 861,6 = 12,93 \text{ } \mu\text{g} / \text{l}$	$\frac{u(Q_{HF2})}{Q_{HF2}} = 0,015$
Volume de gaz prélevé dans la ligne principale	$\left(\frac{1,5 \times 1,584}{2 \times 100}\right)^2 + \left(\frac{0,3 \times 1,584}{100}\right)^2 + \left(\frac{1/100 \times 1,584}{\sqrt{3}}\right)^2 + 2 \times \left(\frac{0,002}{2\sqrt{3}}\right)^2$ $u(V_{m1,s}) = \sqrt{\quad} = 0,016 \text{ } m^3$	$\frac{u(V_{m1,s})}{V_{m1,s}} = 0,010$



Volume de gaz prélevé dans la ligne secondaire	$\left(\frac{1,5 \times 0,049}{2 \times 100}\right)^2 + \left(\frac{0,3 \times 0,049}{100}\right)^2$ $+ \left(\frac{1/100 \times 0,049}{\sqrt{3}}\right)^2 + 2 \times \left(\frac{0,002}{2\sqrt{3}}\right)^2$ $u(V_{m2,s}) = \sqrt{\quad} = 0,001 \text{ m}^3$	$\frac{u(V_{m2,s})}{V_{m2,s}} = 0,020$
Température au compteur à gaz volumétrique de la ligne principale	$\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{2\sqrt{3}}\right)^2$ $+ \left(\frac{0,2}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,10^2$ $u(T_{m1}) = \sqrt{\quad} = 0,53 \text{ K}$	$\frac{u(T_{m1})}{T_{m1}} = 0,0018$
Température au compteur à gaz volumétrique de la ligne secondaire	$\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{2\sqrt{3}}\right)^2$ $+ \left(\frac{0,2}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,23^2$ $u(T_{m2}) = \sqrt{\quad} = 0,57 \text{ K}$	$\frac{u(T_{m2})}{T_{m2}} = 0,0019$
Pression relative au compteur à gaz de la ligne principale	$\left(\frac{0,6}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,9/100 \times 200}{\sqrt{3}}\right)^2$ $+ \left(\frac{1,5/100 \times 200}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,41^2$ $u(P_{rel1}) = \sqrt{\quad} = 2,083 \text{ Pa}$	$\frac{u(P_{rel1})}{P_{m1}} = 2,08 \cdot 10^{-5}$
Pression relative au compteur à gaz de la ligne secondaire	$\left(\frac{0,6}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1,4/100 \cdot 200}{\sqrt{3}}\right)^2$ $+ \left(\frac{1/100 \times 200}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,27^2$ $u(P_{rel2}) = \sqrt{\quad} = 2,027 \text{ Pa}$	$\frac{u(P_{rel2})}{P_{m2}} = 2,02 \cdot 10^{-5}$
Pression atmosphérique		$\frac{u(P_{atm})}{P_{m1}} = 0,00173$

	$u(P_{atm}) = \sqrt{\left(\frac{300}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{20}{2\sqrt{3}}\right)^2} = 173,3 \text{ Pa}$	$\frac{u(P_{atm})}{P_{m2}} = 0,00173$
O <sub>2</sub> mesuré	$u(O_{2,mes}) = \frac{6/100}{2} \times 12,3 = 0,369 \text{ \% volume}$	$u(O_{2,mes}) = 0,369 \text{ \% volume}$

Le résultat du calcul de l'incertitude composée selon l'équation (12) est :

Incertitude composée associée à la mesure de HF total aux conditions normales et sur gaz sec :

$$u_c(C_{HFt,0,s}) = 98,2 \text{ } \mu\text{g.m}_0^{-3}$$

Incertitude élargie associée à la mesure de HF total aux conditions normales et sur gaz sec :

En valeur absolue  $U_c(C_{HFt,0,s}) = \pm 196,3 \text{ } \mu\text{g.m}_0^{-3} \text{ (k=2)}$

En valeur relative  $U_{c,rel}(C_{HFt,0,s}) = \pm 4,6 \text{ \% (k=2)}$

Conversion à une valeur de référence en oxygène :

Incertitude-type composée associée à la mesure de HF total aux conditions normales, sur gaz sec, et à la teneur en oxygène de référence :

$$u\left(C_{HFt,0,s,O_2ref}\right) = 240,4 \text{ } \mu\text{g.m}_0^{-3}$$

Incertitude élargie associée à la mesure de HF total aux conditions normales, sur gaz sec, et à la teneur en oxygène de référence :

En valeur absolue  $U_c(C_{HFt,0,s,O_2ref}) = \pm 480,7 \text{ } \mu\text{g.m}_0^{-3} \text{ (k=2)}$

En valeur relative  $U_c(C_{HFt,0,s,O_2ref}) = \pm 9,8 \text{ \% (k=2)}$ .

## **ANNEXE 4**

Le mesurage de débit

## **Généralités**

L'autosurveillance est conditionnée par les mesurages de débit. Leur fiabilité et leur précision sont alors d'une grande importance. En effet, une bonne connaissance du débit permet :

- ✓ D'asservir un échantillonneur ;
- ✓ De calculer des charges de polluants ;
- ✓ De dimensionner des ouvrages.

La méthodologie à adopter afin de réaliser ces mesurages diffèrent selon les caractéristiques des rejets des effluents. Ainsi, deux approches sont étudiées, un mesurage en canal ouvert ou en conduites fermée.

Le vocabulaire lié à l'hydrométrie est donné dans la norme NF ISO 772<sup>71</sup>. La norme NF EN 24006<sup>72</sup> définit celui utilisé pour le mesurage en conduit fermée.

Divers documents comme l'étude n°50<sup>30</sup> le dossier « Choix d'un débitmètre » des techniques de l'ingénieur<sup>73</sup> permettent une connaissance accrue sur le sujet.

## **Canaux ouverts**

Un mesurage en canal ouvert se caractérise par un écoulement à l'air libre sous la pression atmosphérique.

Le mesurage de débit en canal ouvert dans le domaine des eaux usées s'effectue principalement par le biais canaux jaugeurs (ou de déversoirs) ou par le biais de systèmes électromagnétiques (réf choix d'un débitmètre). Un mesurage en fonction de la hauteur d'eau est le plus souvent employé mais il est également possible de réaliser des mesurages de la vitesse de l'eau.

L'installation pour le mesurage du débit comporte les principaux éléments suivants qui vont par la suite être détaillés :

- Un chenal d'approche ;
- Un dispositif de mesure ;
- Un débitmètre.

### Chenal d'approche

Il sert à tranquilliser l'écoulement en amont du dispositif de mesure afin de passer celui-ci d'un régime turbulent à un régime laminaire. Il possède des caractéristiques bien définies : un canal rectiligne, une section rectangulaire et constante, la pente du radier nulle et les parois lisses.

La longueur du chenal d'approche doit être au moins égale à 10 fois la largeur du canal. Il peut être nécessaire d'augmenter ou réduire la longueur dans des cas de figure spécifiques.

Au final, aucune chicane ni aucun obstacle ne doivent être placés à une distance du point de mesure inférieure à 10 fois la hauteur maximale à mesurer.

---

<sup>71</sup> NF EN ISO 772, Hydrométrie - Vocabulaire et symboles.

<sup>72</sup> NF EN 24006, Mesure de débit des fluides dans les conduites fermées - Vocabulaire et symboles.

<sup>73</sup> SIGONNEZ P. (2006). *Choix d'un débitmètre*. Dossier techniques de l'ingénieur, référence r220, 17 p.

### Dispositif de mesurage

Le dispositif de mesurage est constitué par un canal jaugeur ou un seuil déversoir. Ceux-ci font l'objet de normes (tableau 1) qui définissent leurs caractéristiques ainsi que les critères à respecter afin de s'assurer de leur bon fonctionnement.

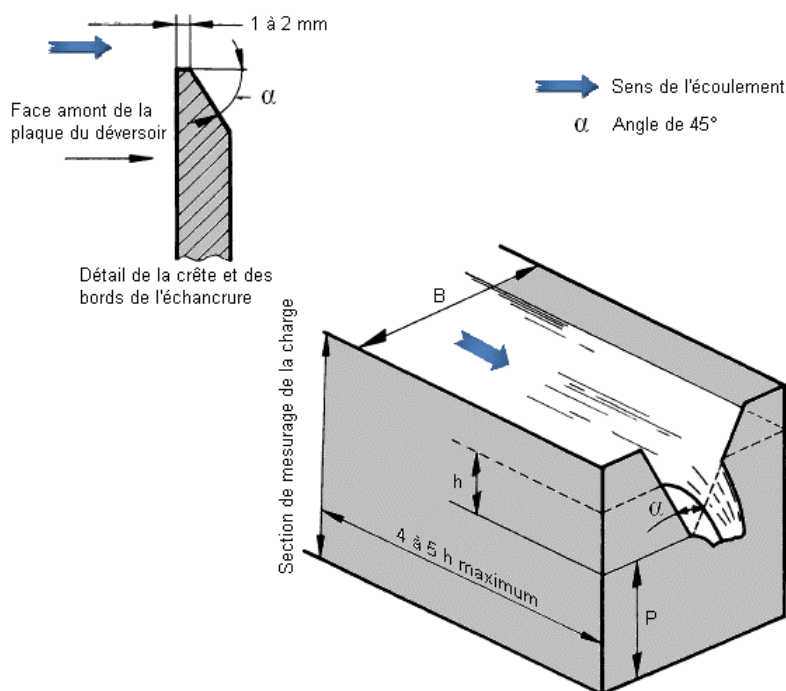
**Tableau 1** : Normes relatives aux dispositifs de mesurage du débit en canal ouvert

<b>Dispositifs</b>	<b>Normes</b>
Déversoir à mince paroi	NF X10-311
Déversoir à mince paroi	ISO 1438
Déversoir à profil triangulaire	NF ISO 4360
Canal jaugeur à col rectangulaire, à col trapézoïdal et à col en U	NF ISO 4359
Chenal rectangulaire à déversement dénoyé	NF X10-314
Déversoir rectangulaire à seuil épais	NF ISO 3846
Chenaux rectangulaires à déversement dénoyé	ISO 3847
Chenaux non rectangulaires à déversement dénoyé	ISO 4371
Déversoir en V ouvert	NF ISO 4377
Déversoir à profil trapézoïdal	NF ISO 4362
Déversoir horizontal à seuil épais arrondi	NF ISO 4374
Canal jaugeur Parshall et Saniiri	NF ISO 9826

### *Déversoir*

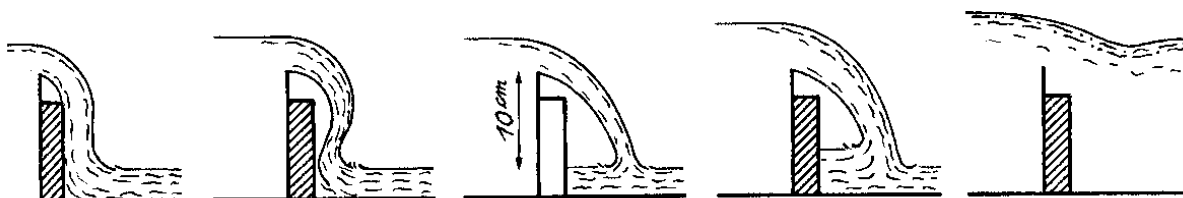
Un déversoir (figure 1) est un dispositif obstrué par une plaque perpendiculaire à l'écoulement. Une échancrure rectangulaire, triangulaire ou trapézoïdale permet le passage du flux. Ses caractéristiques peuvent être classées selon deux catégories :

- Caractéristiques propres (nature du matériau : inox, plastique, etc. ou le soin apporté à sa réalisation) ;
- Conditions d'implantation (verticalité, perpendicularité).



**Figure 1 :** Schéma d'un déversoir triangulaire (Source : NF X 10-311, AFNOR)

De plus, un déversoir doit être étanche, rigide et capable de résister aux crues sans se déformer ou rompre. Son dimensionnement est également un paramètre à ne pas négliger afin de s'assurer de la bonne qualité des mesures du débit. Pour cela, la hauteur entre le niveau du plan d'eau et le point le plus bas de la crête du déversoir doit être suffisante (au moins 10 cm, figure 2) de manière à assurer le dénoyage de la lame déversante.



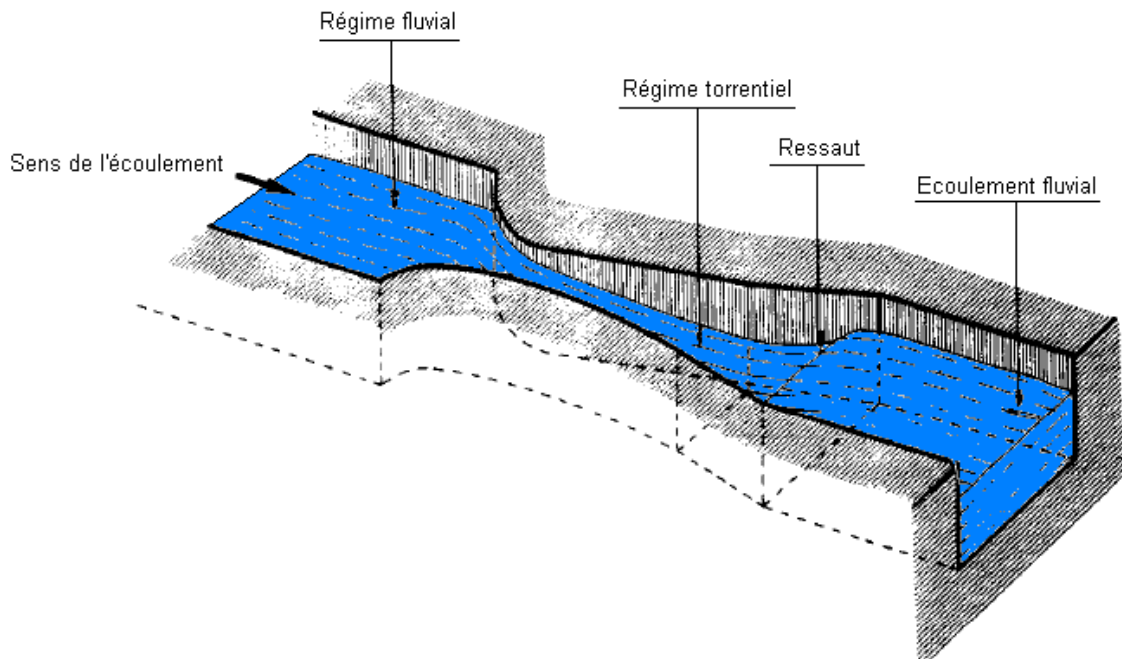
**Figure 2:** Illustration de différents cas de figure possibles avec un mauvais dimensionnement et cas de figure avec une hauteur de 10 cm entre le niveau de l'eau et la crête du déversoir (Source : Etude n°50)

Attention, les déversoirs à mince paroi tels que décrits dans la norme NF X 10-311, sont sensibles à la présence de matières en suspension (risque de colmatage par exemple).

### Canaux jaugeurs

Un canal jaugeur est constitué par un rétrécissement de l'écoulement suivi d'un élargissement. Le débit est alors fonction de la charge passant au niveau du rétrécissement. L'écoulement ne subit qu'une perturbation minimale.

Le fond du canal peut être lisse (figure 3). Il peut également être avec ou sans contraction latérale, à contraction verticale uniquement ou à contractions latérale et verticale combinées. Le tableau 1 présente les canaux normalisés en France, que sont les canaux en U, à col trapézoïdal ou à col rectangulaire et les canaux Parshall et Saniiri.



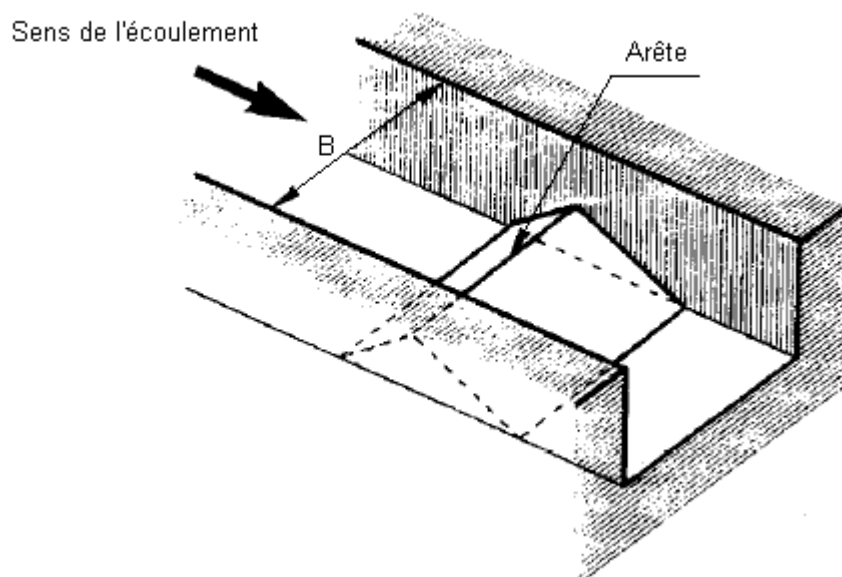
**Figure 3 :** Schéma d'un canal jaugeur de type venturi à fond plat (Source l'étude n°50<sup>Erreur ! Signet non défini.</sup>)

Les conditions d'écoulement ne dépendent que de la hauteur de charge en amont du dispositif. Il faut donc qu'il y règne un écoulement laminaire (ou fluvial). L'écoulement s'accélère ensuite en passant par la contraction pour permettre un ressaut (régime torrentiel). Un canal venturi permet donc le passage d'un régime laminaire à un régime torrentiel.

Des conditions d'utilisation sont à imposer afin de s'assurer de l'efficacité du dispositif :

- Il est impératif que le régime torrentiel soit établi et non influencé par le régime aval ;
- Le mesurage de la charge en amont doit se faire à une distance de 3-4 fois la hauteur d'eau maximale ;
- Le canal doit être rectiligne et sa pente doit être nulle ;
- Sa section doit être rectangulaire et constante (parois verticales) ;
- Radier et paroi lisses.

Il est également possible d'employer un canal jaugeur présentant une surélévation du radier. Il s'agit d'un déversoir provoquant une contraction verticale de l'écoulement par une surélévation du fond du canal. L'eau s'étend sur toute la largeur du canal et reste en contact avec le seuil sur une certaine longueur. Il existe plusieurs types de surélévation comme celle triangulaire (figure 4).



**Figure 4 :** Schéma d'un canal jaugeur avec surélévation du radier (déversoir triangulaire)(Source l'étude n°50 Erreur ! Signet non défini.)

Le mesurage de hauteur s'effectue comme précédemment, en amont du déversoir. Ce dispositif est généralement employé en présence de débits importants.

### **Débitmètre**

Comme il été émis précédemment, le mesurage se réalise en amont et à une distance fixé du dispositif de mesurage (en régime laminaire).

Le choix de la sonde de mesurage dépend des caractéristiques de l'eau à surveiller mais aussi des conditions de mesurages. Le bon fonctionnement du débitmètre est à contrôler par un système d'indication de la hauteur d'eau (règle graduée calée sur le dispositif de mesurage par exemple).

Le débit doit alors être mesurée, par l'intermédiaire d'un mesurage de niveau ou de pression qu'il est possible de traduire ensuite en hauteur d'eau. Un mesurage du débit par le mesurage de la vitesse de l'eau est également envisageable.

### *Mesurage de la pression*

Dans le domaine des eaux usées, les capteurs piézo-résistifs sont les plus utilisés. Ce dispositif comprend une cellule, protégée du milieu par une membrane. La pression due à la hauteur d'eau s'applique sur cette membrane quand elle est immergée. En général, une chambre remplie d'huile assure la transmission de la pression à une cellule de mesurage. La déformation mécanique qui en résulte provoque le changement de valeur des résistances sur un point de mesurage. Un signal électrique, proportionnel à la hauteur d'eau, est délivré, après amplification et conversion.

Bien que pratique à installer, ce capteur est facilement sujet à l'encrassement (par exemple en présence de graisse, une pellicule peut recouvrir la sonde). Il est alors déconseillé dans le cas de mesurage en continu ou sur de longues périodes.



### *Mesurage de la hauteur d'eau*

Trois types de capteurs sont étudiés dans cette partie, le capteur bulle à bulle, le capteur à ultrasons et enfin un capteur à ondes électromagnétiques.

Un capteur bulle à bulle mesure la pression nécessaire pour entretenir un débit d'air à travers un tube débouchant directement au sein de l'effluent. Ce tube étant fixé, la pression mesurée ne dépend alors que de la hauteur d'eau et de la pression atmosphérique. L'influence de la température est rendue négligeable avec l'utilisation d'un manomètre différentiel et un signal électrique, proportionnel à la hauteur d'eau, est alors envoyé.

Ce dispositif est facile à installer et peut être employé en continu. Utilisable en présence de matières en suspension, il reste néanmoins sensible à l'encrassement.

Lorsqu'une onde sonore se propageant dans l'air rencontre un obstacle, seule une faible partie de l'onde est absorbée par celui-ci, la majeure partie étant réfléchi. Le capteur à ultrasons est basé sur l'application de l'effet Doppler-Fizeau : la distance parcourue par l'onde (donc la hauteur d'eau) est déduite par le mesurage du temps mis par l'onde pour effectuer un aller-retour. Ce dispositif comprend un transducteur (la sonde) qui fait office de générateur et de récepteur d'ultrasons. La sonde positionnée au dessus du canal émet et reçoit une impulsion ultrasonique convertie électroniquement en indication analogique de niveau.

De nombreux paramètres sont à prendre en compte lors de l'utilisation de ce capteur. La distance minimale entre la sonde et l'effluent est primordiale. Les matières en suspension, la présence d'écume mais aussi les conditions climatiques (vent, humidité, pluie, présence de vapeurs etc.) sont des facteurs à prendre en compte. Le plus grand avantage de ce dispositif est le fait qu'il n'entre pas en contact avec l'effluent.

Le capteur à ondes électromagnétiques envoie des ondes à la surface du liquide, qui sont réfléchies. A l'instar des ondes à ultrasons, le temps du parcours aller-retour est mesuré et le niveau de l'eau déterminé. Ce dispositif est précis, n'entre pas en contact avec l'effluent, malheureusement son coût reste un obstacle à sa généralisation.

### **Mesurage de la vitesse de l'eau**

Ces mesurages se réalisent lorsque l'utilisation de dispositifs de mesurage (déversoirs et canaux jaugeurs) est difficile.

Le principe du mesurage requiert le mesurage de la surface de la section mouillée du dispositif. La vitesse de l'écoulement est alors mesurée sur cette section.

Le débit est alors obtenu par le produit de l'aire de la section mouillée et de la vitesse d'écoulement.

Différentes techniques sont possibles comme par exemple un mesurage par ultrasons (mesurage du temps de transit ou effet Doppler-Fizeau), par rotation d'hélice ou par effet électromagnétique.

Pour les eaux chargées, le mesurage de la vitesse par rotation d'hélice est déconseillé (encrassement et détérioration du capteur). Des capteurs à effet Doppler-Fizeau, à temps de transit ou à effet électromagnétique peuvent être utilisés.

Malgré la simplicité de l'emploi une grande autonomie, les résultats ne demeurent pas toujours fiables (cumul des incertitudes sur le calcul de la surface de la section mouillée, mesurage de la vitesse ; méthode non applicable si la hauteur d'eau ou la vitesse sont faibles ; sensible à la rugosité).

### **Conduites fermées**

Le mesurage du débit est réalisée de manière directe au sein de la conduite. En effet, celle-ci joue le rôle du canal d'approche et il n'est donc pas nécessaire de prévoir la mise en place d'un dispositif de mesurage. Le produit de la surface de la section de mesurage et de la vitesse moyenne fournit le débit.

Il existe de nombreux débitmètres pour le mesurage en conduite fermée néanmoins seuls les appareils les plus couramment employés pour les aux résiduaire vont être développés :

- Les débitmètres électromagnétiques ;
- Les débitmètres à effet vortex ;
- Les débitmètres à ultrasons.

### **Débitmètres électromagnétiques**

L'utilisation de ces appareils est réglementée par la norme NF EN ISO 6817<sup>74</sup> et les performances sont présentées dans la norme NF EN 29104<sup>75</sup>.

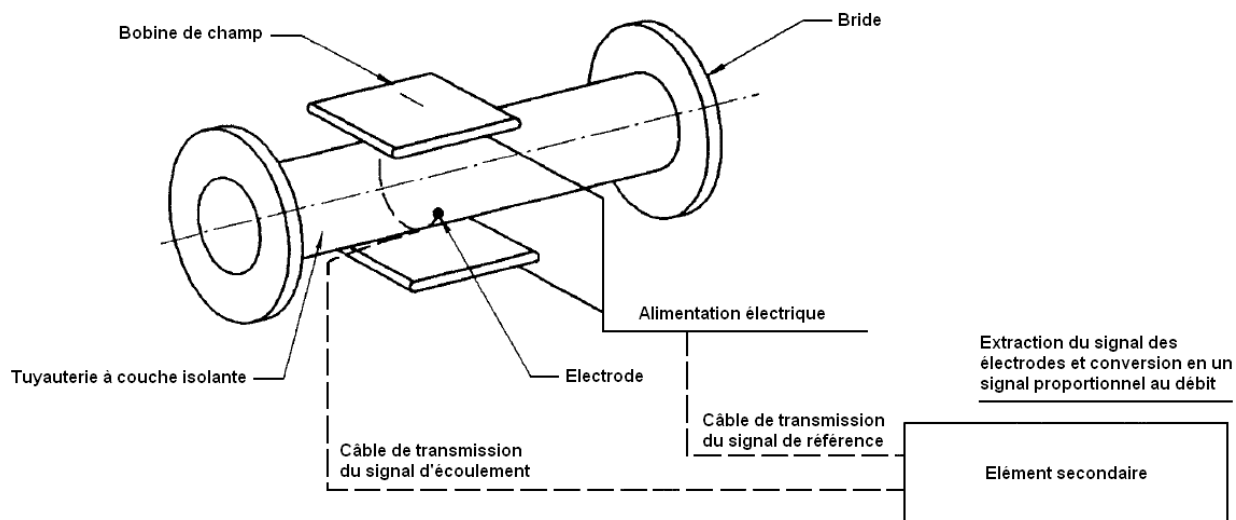
Le principe de fonctionnement d'un débitmètre électromagnétique est dérivé de la loi de Faraday. Le déplacement d'un liquide dans un champ magnétique induit des forces électromotrices. Si le champ est perpendiculaire à une tuyauterie isolée électriquement qui transporte le liquide en mouvement (et si la conductivité électrique du liquide n'est pas trop faible), il est alors possible de mesurer une tension entre deux électrodes placées sur la paroi de la tuyauterie (figure 5). Cette tension est proportionnelle à la densité du flux magnétique, à la vitesse moyenne d'écoulement du liquide et à l'écartement des électrodes. La vitesse du liquide et par la suite le débit sont ainsi mesurés.

La précision de ces appareils est de l'ordre de  $\pm 1$  % de l'étendue de mesure pour des vitesses supérieures à 1 m/s.

---

<sup>74</sup> NF EN ISO 6817, Mesure de débit d'un fluide conducteur dans les conduites fermées – Méthode par débitmètres électromagnétiques

<sup>75</sup> NF EN 29104, Mesure de débit des fluides dans les conduites fermées – Méthode d'évaluation de la performance des débitmètres électromagnétiques utilisés pour les liquides



**Figure 5 :** Eléments d'un débitmètre électromagnétique industriel (Source : NF EN ISO 6817, AFNOR)

Des caractéristiques de ce dispositif sont présentées dans le tableau 2.

**Tableau 2 :** Caractéristiques importantes liées à l'utilisation d'un débitmètre électromagnétique

Paramètres influents	Caractéristiques à prendre en compte lors du mesurage
Perturbations dues aux sources de champs magnétiques parasites	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interférences sur la mesure des transformateurs, moteurs, lignes électriques qui ont la même fréquence que le débitmètre ;</li> <li>• Blindage des câbles de liaison obligatoire.</li> </ul>
Mise à terre	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Impossible d'avoir une bonne mise à terre afin d'éviter toute tension parasite qui perturberait le mesurage ;</li> <li>• Pièces métalliques du débitmètre raccordées à la terre.</li> </ul>
Conductivité des liquides à mesurer	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conductivité minimale : 5.45 <math>\mu\text{S}/\text{cm}</math> ;</li> <li>• Peut varier au cours du mesurage sans changer sensiblement les performances de l'appareil.</li> </ul>
Implantation	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Montage verticale préconisé, afin d'éviter d'éventuels dépôts</li> <li>• Prévoir une section de tranquillisation égale à 3-5 fois le diamètre nominale quand l'appareil est monté en aval d'éléments perturbateurs (vannes, coudes, etc.) ;</li> <li>• Fixation à l'entrée et la sortie du capteur de mesurage des conduites soumises à de fortes vibrations ;</li> <li>• La conduite doit être en charge.</li> </ul>
Vitesse	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Comprise entre 0.3 et 10 m/s pour une bonne précision du mesurage.</li> </ul>
Utilisation de réducteur de diamètre	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Choix d'un diamètre nominal inférieur à celui de la tuyauterie pour améliorer la précision et diminuer le coût. L'angle du tube convergent et du tube divergent doit alors être inférieur à 8°.</li> </ul>

(Extrait de l'étude n°50 <sup>Erreur ! Signet non défini.</sup>)

### **Débitmètre à effet vortex**

Le principe de mesurage utilisé est celui des cheminements des tourbillons selon Karman. L'appareil utilise les propriétés des mouvements oscillatoires créés au sein du fluide par un obstacle.

Un fluide se déplaçant dans une conduite et rencontrant un obstacle immergé engendre, au sein du liquide, au-dessus d'une certaine vitesse et d'une certaine viscosité, une zone de turbulence qui donne naissance à une série ininterrompue de tourbillons (les vortex). Ceux-ci se déclenchent de façon alternative et régulière en aval de l'obstacle.

Une fréquence est alors mesurée (fréquence de détachement) à l'aide de capteurs piézo-résistifs ou capacitifs qui détectent la variation de pression derrière l'obstacle et délivrent une tension alternative de fréquence proportionnelle à la vitesse.

Afin d'obtenir une mesure fiable, il est nécessaire de détecter et de filtrer les bruits de fond (vibrations, turbulences, etc.) survenant sur les tuyauteries.

La précision atteint  $\pm 1\%$  de la valeur mesurée pour les modèles les plus précis.

### **Débitmètres à ultrasons**

Le principe de fonctionnement consiste à utiliser la variation de la vitesse du son dans un fluide. Les émissions et réceptions sont faites par de cristaux piézo-électriques excités par un signal sinusoïdal, un même cristal pouvant être alternativement émetteur et récepteur.

Deux types de débitmètres sont distingués :

#### *Débitmètre à temps de transit (NF EN ISO 6416<sup>76</sup>)*

Ce dispositif fonctionne à partir de deux sondes ultrasonores (émettrices et réceptrices à la fois) placées de part et d'autre d'une canalisation sur une ligne oblique. L'entraînement des ondes ultrasonores par le mouvement du liquide a pour effet de modifier le temps de transit de ces ondes. La différence de temps de propagation du son dans chacun des deux sens (entre les sondes alternativement émettrices et réceptrices) est alors mesurée par un système électronique approprié.

#### *Débitmètre à effet Doppler-Fizeau*

Ce type de débitmètre, contrairement au précédent, nécessite des liquides chargés de particules.

Une sonde émet un signal ultrasonore de fréquence  $f$  à l'intérieur de la conduite. Les particules présentes dans le liquide réfléchissent une partie de ce signal vers une sonde réceptrice. Si le fluide est en mouvement, le déplacement de la particule provoque un changement de fréquence de l'onde réfléchie (effet Doppler-Fizeau). La fréquence du signal reçu diffère de celle du signal émis d'une valeur de  $\delta f$ , fonction de la vitesse des particules.

Il est également nécessaire d'avoir une longueur droite, d'avoir un bon contact avec la tuyauterie et d'utiliser un couplant.

Le tableau 3 présente les avantages et les inconvénients des méthodes de mesurage en conduite fermée présentées ci-dessus.

---

<sup>76</sup> NF EN ISO 6416, Hydrométrie - Mesure du débit à l'aide de la méthode ultrasonique (acoustique)

**Tableau 3 : Avantages et inconvénients de débitmètres utilisés pour le mesurage du débit en conduite fermée**

Débitmètres	Avantages	Inconvénients
<p align="center">Débitmètre électromagnétique</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure indépendante du profil d'écoulement ;</li> <li>• Mesure non influencée par les caractéristiques du fluide (pression, température, masse volumique, viscosité...);</li> <li>• Les liquides peuvent être chargés de particules solides ;</li> <li>• Pas d'usure mécanique (pas de pièces mobiles) ;</li> <li>• Pas de restriction ou de sonde dans la veine fluide donc pas de perte de charge ;</li> <li>• Bonne résistance à la corrosion ;</li> <li>• Très bonne précision</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Obligation de placer l'appareil verticalement dans la plupart des cas ;</li> <li>• Obligation d'effectuer une mise à la terre parfaite et un bon isolement électrique et magnétique ;</li> <li>• Prix élevé.</li> <li>• L'effluent doit être conducteur.</li> </ul>
<p align="center">Débitmètre à effet vortex</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Large gamme de mesure ;</li> <li>• Très bonne précision ;</li> <li>• Pas d'influence de la température, de la pression ou de la masse volumique ;</li> <li>• Coût relativement faible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Domaine d'utilisation limité pour les viscosités élevées et les liquides chargés ;</li> <li>• Perte de charge due à l'obstacle ;</li> <li>• Difficulté à ne détecter que le passage des vortex sans détecter de bruit de fond ;</li> <li>• Nécessité de disposer de longueur droite importante ;</li> <li>• Tendance à ne pas comptabiliser en partie basse de l'échelle.</li> </ul>
<p align="center">Débitmètre à ultrasons – Temps de transit</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possibilité de mesurages ponctuels ;</li> <li>• Montage extérieur sur la tuyauterie ;</li> <li>• Profils des vitesses intégrés sur un axe complet de la section ;</li> <li>• Bonne précisions, <math>\pm 1\%</math> pour les débitmètres à pleine section ou <math>\pm 3\%</math> pour les versions partielles ;</li> <li>• Sortie signal analogique représentant le débit ;</li> <li>• Large étendue de mesure ;</li> <li>• Utilisables pour tous fluides ;</li> <li>• Coûts avantageux pour les gros diamètres.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Appareil difficile à étalonner (nécessité de réglage et de calibrations in situ) ;</li> <li>• Longueur droite à respecter ;</li> <li>• Transmission des données (écho difficile à obtenir) ;</li> <li>• Plus d'utilisation possible en cas d'encrassement ;</li> <li>• Coût plus important pour les petits diamètres.</li> </ul>
<p align="center">Diamètre à ultrasons – Effet Doppler-Fizeau</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possibilité de mesurages ponctuels ;</li> <li>• Montage extérieur sur la tuyauterie ;</li> <li>• N'utilise qu'une partie très faible de la section ;</li> <li>• Sortie signal analogique représentant le débit ;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Le fluide doit être chargé de particules ;</li> <li>• Attention à la dispersion des ultrasons (écho) ;</li> <li>• Ne peut être utilisé que pour un diamètre nominal <math>&gt; 25</math> mm ;</li> <li>• Nécessité de réglages et de calibrations in situ ;</li> <li>• Risques importants d'erreur si mauvais contact avec la tuyauterie ou mauvais état de surface de l'intérieur de la canalisation.</li> </ul>

Dans tous les cas, les dispositifs de mesurage des débits doivent être équipés d'un enregistreur ou d'un système d'acquisition des données avec un totaliseur du débit journalier.

## **ANNEXE 5**

Points forts et sensibles des deux types d'échantillonneurs :  
pompe péristaltique (PP) vs pompe à vide (PAV)

Type pompe	Points forts	Points sensibles
<b>PP</b>	Seul le volume désiré d'échantillon est pompé	Exactitude du volume unitaire de prélèvement difficile à obtenir surtout pour de faibles volumes (<100ml)
	Rinçage possible avec l'échantillon pour éviter les contaminations croisées	Vérification du volume unitaire nécessaire au cours du temps
	Contact de l'échantillon qu'avec l'intérieur du tuyau d'aspiration et le détecteur de liquide	Possibilité de dépôts dans les tuyaux pouvant entraîner des contaminations croisées
	Pas de sédimentation de solides possible car l'échantillon est en mouvement permanent depuis le point de prélèvement jusqu'au flacon collecteur	Intégrité des solides non conservé du fait de l'écrasement du tuyau (Echantillon moins représentatif pour les MES, modification biologique possible)
	Nettoyage et maintenance préventive faible, facile et moins coûteux	Diamètre intérieur limité à 9,5mm
	Le tuyau d'écrasement est la seule pièce d'usure. Il est facile à changer et le coût est faible	Le passage de solides durs (sables) peut endommager la pompe et engendrer des coûts de maintenance élevés.
	Meilleur comportement global dans des conditions d'échantillonnage particulières (fluides chauds, encrassants, très chargés en matières solides)	Fréquence de prélèvement limitée par le cycle pré-purge et post-purge
	Encrassement plus lent des éléments en contact avec le fluide	Changement fréquent du tuyau d'écrasement de la pompe péristaltique. Risque de rupture si remplacé rarement et/ou en présence de solides durs dans l'échantillon
<b>PAV</b>	Volumes d'échantillons justes et fidèles	Sédimentation et dégazage possible dans le bol de dosage pendant l'ajustement au volume demandé
	Etalonnages (réglages) aisés du volume de prise unitaire	Fréquence de prélèvement limitée par le cycle de dosage avec le bol
	Les purges avant et après prélèvement diminuent les risques de contaminations croisées	Détection obligatoire de l'arrivée de l'échantillon
	Les matières solides restent intègres	Risque de dépôt permanent dans le bol (graisse par exemple) qui peut modifier le volume et la nature de l'échantillon
	Diamètre du tuyau pouvant être supérieur à 9,5mm	Plusieurs matériaux différents sont en contact avec l'échantillon
	Nettoyage facile du bol (démontable)	Système plus complexe
	Changement moins fréquent des pièces d'usure (membrane de la pompe à vide, tuyau de la vanne de pincement)	Nettoyage ou rinçage des tuyaux plus difficile à réaliser « en ligne » sans démonter les tuyaux (problème d'absence de conductivité de l'eau ultra-pure utilisée, cf. 12.1.6.3 du rapport)
	Permet de grandes hauteurs d'aspiration	
	Moindre consommation d'énergie	
	Rinçage possible avec l'échantillon pour éviter les contaminations croisées.	

Extrait du guide technique sur les pratiques d'échantillonnage

## **ANNEXE 6**

Type de flacon collecteur - points forts et points sensibles



Système collecteur	Points forts	Points sensibles
Monoflacon (ex: 15L)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Echantillon moyen (autosurveillance, campagne RSDE)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Pas de suivi de la fluctuation de la pollution</li> <li>▪ Pas d'identification possible du moment d'un dysfonctionnement.</li> <li>▪ Encombrement du collecteur (volume important)</li> <li>▪ Difficulté du nettoyage dû au volume (casse)</li> <li>▪ Doit posséder une capacité supérieure au volume globale nécessaire afin d'éviter tout débordement (intempéries) et pour permettre une homogénéisation plus efficace</li> </ul>
Multiflacons (ex: 24 flacons de 1L)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Suivi de la pollution par flaçon</li> <li>• Identification du moment ou de la période d'un dysfonctionnement.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plusieurs flacons à nettoyer au lieu d'un seul.</li> <li>• Etape supplémentaire nécessaire afin de constituer l'échantillon moyen</li> <li>• Mise en œuvre de la distribution 1/3 ; 1/3 ; 1/3 avec les risques de contamination associés</li> <li>• Volume parfois insuffisant pour les laboratoires</li> <li>• Doivent posséder une capacité supérieure au volume globale nécessaire afin d'éviter tout débordement (intempéries)</li> </ul>

## **ANNEXE 7**

Nature et matériaux du flacon collecteur et des tuyaux des échantillonneurs selon les paramètres ou substances à contrôler

<b>Paramètres indiciaires</b> (Issus de l'arrêté du 31 janvier 2008)			
<b>Paramètres</b>	<b>Nature du flacon collecteur</b>	<b>Nature du tuyau d'aspiration</b>	<b>Nature du tuyau de la pompe péristaltique</b>
<b>Halogènes organiques adsorbables (AOX)</b>	Verre ou plastique	Silicone ou téflon	Silicone
<b>Azote Global</b>	Verre ou plastique	Silicone ou téflon	Silicone
<b>Carbone Organique Total (COT)</b>	Verre ou plastique	Silicone ou téflon	Silicone
<b>Cyanures facilement libérables</b>	Verre ou plastique	Silicone ou téflon	Silicone
<b>Cyanures totaux</b>	Verre ou plastique	Silicone ou téflon	Silicone
<b>Demande Biochimique en Oxygène (DBO)</b>	Verre ou plastique	Silicone ou téflon	Silicone
<b>Demande Chimique en Oxygène (DCO)</b>	Verre ou polyéthylène	Silicone ou téflon	Silicone
<b>Fluorures</b>	Plastique	Silicone ou téflon	Silicone
<b>Hydrocarbures totaux</b>	Verre	Silicone ou téflon	Silicone
<b>Indice phénol</b>	Verre	Silicone ou téflon	Silicone
<b>Matières en suspension (MES)</b>	Verre ou plastique	Silicone ou téflon	Silicone
<b>Phosphore total</b>	Verre ou plastique	Silicone ou téflon	Silicone
<b>Turbidité</b>	Verre ou plastique	Silicone ou téflon	Silicone

## Métaux

(Issus de l'arrêté du 31 janvier 2008, de la circulaire du 5 janvier 2009 et de la DCE)

Substances	Nature du flacon collecteur	Nature du tuyau d'aspiration / du tuyau de la pompe péristaltique	Nature du tuyau de la pompe péristaltique
<b>Arsenic et ses composés</b>	Polyéthylène	Téflon	Silicone
<b>Cadmium et ses composés</b>	Polyéthylène	Téflon	Silicone
<b>Chrome et ses composés</b>	Polyéthylène	Téflon	Silicone
<b>Cuivre et ses composés</b>	Polyéthylène	Téflon	Silicone
<b>Mercur</b>	Verre borosilicaté Quartz Polysulfone (PSU) Ethylène-propylène perfluoré	Téflon	Silicone
<b>Nickel et ses composés</b>	Polyéthylène	Téflon	Silicone
<b>Plomb et ses composés</b>	Polyéthylène	Téflon	Silicone

## Micropolluants organiques

(Issus de l'arrêté du 31 janvier 2008, de la circulaire du 5 janvier 2009 et de la DCE)

Familles	Nature du flacon collecteur	Nature du tuyau d'aspiration / du tuyau de la pompe péristaltique	Nature du tuyau de la pompe péristaltique
<b>Alkylphénols</b>	Verre	Téflon	Silicone
<b>BTEX</b>	Verre	Téflon	Silicone
<b>Chlorobenzènes</b>	Verre	Téflon	Silicone
<b>Chlorophénols</b>	Verre	Téflon	Silicone
<b>Composés Organiques Halogénés Volatils (COHV)</b>	Verre	Téflon	Silicone
<b>Diphényléthers bromés (BDE)</b>	Verre	Téflon	Silicone
<b>Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)</b>	Verre	Téflon	Silicone
<b>Pesticides</b>	Verre	Téflon	Silicone
<b>Phtalates</b>	Verre	Téflon	Silicone
<b>Polychloro biphényles (PCB)</b>	Verre	Téflon	Silicone
<b>Autres</b>	Verre	Téflon	Silicone

## Micropolluants organométalliques

(Arrêté du 31 janvier 2008 et circulaire du 5 janvier 2009)

Famille	Nature du flacon collecteur	Nature du tuyau d'aspiration / du tuyau de la pompe péristaltique	Nature du tuyau de la pompe péristaltique
Organoétains	Verre	Téflon	Silicone

## **ANNEXE 8**

Représentativité de l'effluent - avantages et inconvénients  
des techniques de prélèvement extractives

<b>Techniques de prélèvement</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
Asservissement au temps, avec un volume de prise fixe	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Facile à mettre en œuvre</li> <li>• Adapté le cas de très faibles débits</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Moins représentative de l'effluent rejeté</li> <li>• Le débit doit être constant</li> <li>• La composition de l'eau doit être stable</li> <li>• Stratégie peu juste</li> <li>• Mise en œuvre uniquement dans le cas de très faibles débits</li> </ul>
Asservissement au temps, avec un volume de prise variable asservi au débit instantané	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adapté lors de fortes variations de débits</li> <li>• Adapté lors de fortes variations de la composition de l'eau</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stratégie peu juste</li> <li>• Technologie complexe et peu répandue</li> <li>• Compétence et formation des préleveurs</li> </ul>
Asservissement au temps, avec un volume de prise variable asservi au volume écoulé	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adapté lors de fortes variations de débits</li> <li>• Adapté lors de fortes variations de la composition de l'eau</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peu performante</li> <li>• Technologie complexe et peu répandue</li> <li>• Compétence et formation des préleveurs</li> </ul>
Asservissement au temps, avec un volume de prise fixe et reconstitution de l'échantillon moyen avec plusieurs flacons	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volume final de l'échantillon connu</li> <li>• Fréquence de prélèvement plus élevée à faible débit</li> <li>• Permet de détecter les dysfonctionnements de l'échantillonneur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Difficile à mettre en place</li> <li>• Augmentation des risques d'erreurs et de l'incertitude globale (multiplication des prises d'essais)</li> <li>• Reconstitution de l'échantillon moyen monopolise des moyens et un temps conséquents</li> <li>• Risque de contamination des échantillons en recomposant l'échantillon moyen</li> </ul>
Asservissement au volume écoulé, avec un volume de prise fixe	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stratégie juste</li> <li>• Incertitude plus faible</li> <li>• Représentativité forte de la qualité globale de l'eau</li> <li>• Détection de la variation de la composition de l'eau lorsque le débit est variable</li> <li>• Méthode recommandée par la norme ISO 5667-10</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Non maîtrise du volume final d'échantillon</li> <li>• Risque de non prélèvement lorsque la fréquence de prélèvement est soutenue (&lt; 3 minutes)</li> <li>• Risque de débordement</li> </ul>



## **ANNEXE 9**

Tableau synthétique sur l'analyse des micropolluants

Famille	Substances	Normes	Normes valides sur les eaux résiduaires (X = oui)	Données de fidélité / de performance sur les eaux résiduaires	Techniques d'extraction / de minéralisation	Techniques de séparation / de détection	Numéro fiche
Alkylphénols	Nonylphénols	NF EN ISO 18857-1	X	X	Extraction solide/liquide	GC-MS	S1
		NF EN ISO 18857-2	X	X	Extraction en phase solide (SPE) et dérivation		
		ISO 24293	X	X	Extraction en phase solide (SPE)		
	Octylphénols	NF EN ISO 18857-1	X	X	Extraction solide/liquide	GC-MS	S2
		NF EN ISO 18857-2	X	X	Extraction en phase solide (SPE) et dérivation		
		ISO 24293	X	X	Extraction en phase solide (SPE)		
BTEX	Benzène	NF EN ISO 15680	Dilution		Dégazage, piégeage et désorption thermique	GC-MS GC-FID	S3
		NF EN ISO 11423-1	X	X	Espace de tête	GC-FID GC-MS	
		ISO 11423-2	X	X	Extraction liquide/liquide		
	Ethylbenzène	NF EN ISO 15680	Dilution		Dégazage, piégeage et désorption thermique	GC-MS GC-FID	
		NF EN ISO 11423-1	X	X	Espace de tête	GC-FID GC-MS	
		ISO 11423-2	X	X	Extraction liquide/liquide		
	Isopropylbenzène	NF EN ISO 15680	Dilution		Dégazage, piégeage et désorption thermique	GC-MS GC-FID	

Famille	Substances	Normes	Normes valides sur les eaux résiduaires (X = oui)	Données de fidélité / de performance sur les eaux résiduaires	Techniques d'extraction / de minéralisation	Techniques de séparation / de détection	Numéro fiche
	Toluène	NF EN ISO 15680	Dilution		Dégazage, piégeage et désorption thermique	GC-MS GC-FID	
		NF EN ISO 11423-1	X	X	Espace de tête	GC-FID	
		ISO 11423-2	X	X	Extraction liquide/liquide	GC-MS	
	Xylènes (Somme o,m,p)	NF EN ISO 15680	Dilution		Dégazage, piégeage et désorption thermique	GC-MS GC-FID	
		NF EN ISO 11423-1	X	X	Espace de tête	GC-FID	
		ISO 11423-2	X	X	Extraction liquide/liquide	GC-MS	
Chlorobenzènes	Chlorobenzène (monochlorobenzène)	NF EN ISO 15680	Dilution		Dégazage, piégeage et désorption thermique	GC-MS GC-ECD GC-FID	S4
		NF EN ISO 10301	X	X	Méthode par espace de tête statique ou extraction liquide/liquide	GC-MS GC-ECD	
	Hexachlorobenzène	NF EN ISO 6468	X		Extraction liquide/liquide	GC-ECD	S5
	Pentachlorobenzène	NF EN ISO 6468	X		Extraction liquide/liquide	GC-ECD	S6
	Trichlorobenzènes	NF EN ISO 6468	X		Extraction liquide/liquide	GC-ECD	S7
		NF EN ISO 15680	Dilution		Dégazage, piégeage et désorption thermique	GC-MS GC-ECD GC-FID	
Chlorophénols	2,4,6 trichlorophénol	NF EN 12673	X	X	Neutralisation, dérivatisation puis extraction liquide/liquide	GC-ECD GC-MS	S8

Famille	Substances	Normes	Normes valides sur les eaux résiduaires (X = oui)	Données de fidélité / de performance sur les eaux résiduaires	Techniques d'extraction / de minéralisation	Techniques de séparation / de détection	Numéro fiche
		ISO 8165-1	X		Extraction liquide/liquide	GC-ECD GC-FID	
		ISO 8165-2			Dérivatisation et extraction liquide/liquide	GC-ECD	
	Pentachlorophénol	NF EN 12673	X	X	Neutralisation, dérivatisation puis extraction liquide/liquide	GC-ECD GC-MS	
		ISO 8165-1	X		Extraction liquide/liquide	GC-ECD GC-FID	
		ISO 8165-2			Dérivatisation et extraction liquide/liquide	GC-ECD	
<b>COHV</b>	1,2-Dichloroéthane	NF EN ISO 15680	Dilution		Dégazage, piégeage et désorption thermique	GC-MS	S9
		NF EN ISO 10301	X	X	Méthode par espace de tête statique ou extraction liquide/liquide	GC-MS GC-ECD	
	Chloroforme	NF EN ISO 15680	Dilution		Dégazage, piégeage et désorption thermique	GC-MS GC-ECD	
		NF EN ISO 10301	X	X	Méthode par espace de tête statique ou extraction liquide/liquide		
	Dichlorométhane	NF EN ISO 15680	Dilution		Dégazage, piégeage et désorption thermique	GC-MS GC-ECD	
		NF EN ISO 10301	X	X	Méthode par espace de tête statique ou extraction liquide/liquide		
	Hexachlorobutadiène	NF EN ISO 15680	Dilution		Dégazage, piégeage et désorption thermique	GC-MS GC-ECD	
		NF EN ISO 10301	X	X	Méthode par espace de tête statique ou extraction liquide/liquide		

Famille	Substances	Normes	Normes valides sur les eaux résiduaires (X = oui)	Données de fidélité / de performance sur les eaux résiduaires	Techniques d'extraction / de minéralisation	Techniques de séparation / de détection	Numéro fiche
	Tétrachloroéthylène	NF EN ISO 15680	Dilution		Dégazage, piégeage et désorption thermique	GC-MS	
		NF EN ISO 10301	X	X	Méthode par espace de tête statique ou extraction liquide/liquide	GC-MS GC-ECD	
	Tétrachlorure de carbone	NF EN ISO 15680	Dilution		Dégazage, piégeage et désorption thermique	GC-MS	
		NF EN ISO 10301	X	X	Méthode par espace de tête statique ou extraction liquide/liquide	GC-MS GC-ECD	
	Trichloroéthylène	NF EN ISO 15680	Dilution		Dégazage, piégeage et désorption thermique	GC-MS (GC-ECD / GC-ELCD / GC-FID)	
		NF EN ISO 10301	X	X	Méthode par espace de tête statique ou extraction liquide/liquide	GC-MS GC-ECD	
<b>Diphényléthers bromés (BDE)</b>	Diphényléthers Bromés (aux 7 congénères)	EPA - Méthode 1614	X		Extraction liquide/liquide ou extraction en phase solide ou extraction liquide/liquide en continu	GCHR-MSHR-IE	S10
		ISO 22032			Extraction liquide/liquide	GC-MS (Analyse quand MES ≥ 50 mg/L et uniquement la phase particulaire)	
	Pentabromodiphényléther	EPA - Méthode 1614	X		Extraction liquide/liquide ou extraction en phase solide ou extraction liquide/liquide en continu	GCHR-MSHR-IE	

Famille	Substances	Normes	Normes valides sur les eaux résiduaires (X = oui)	Données de fidélité / de performance sur les eaux résiduaires	Techniques d'extraction / de minéralisation	Techniques de séparation / de détection	Numéro fiche
		ISO 22032			Extraction liquide/liquide	GC-MS (Analyse quand MES ≥ 50 mg/L et uniquement la phase particulaire)	
HAP	Anthracène	NF EN ISO 17993	Modifications à apporter au protocole		Extraction liquide/liquide	HPLC avec détection par fluorescence	S11
		NF EN ISO 28540	Modifications à apporter au protocole	X		GC-MS	
	Benzo(g,h,i)pérylène	NF EN ISO 17993	Modifications à apporter au protocole		Extraction liquide/liquide	HPLC avec détection par fluorescence	S12
		NF EN ISO 28540	Modifications à apporter au protocole	X		GC-MS	
		ISO 7981-2	Modifications à apporter au protocole (Eaux modérément polluées)			HPLC avec détection par fluorescence	
		NF T90-115					
	Naphtalène	NF EN ISO 17993	Modifications à apporter au protocole		Extraction liquide/liquide	HPLC avec détection par fluorescence	S13
		NF EN ISO 28540	Modifications à apporter au protocole	X		GC-MS	

Famille	Substances	Normes	Normes valides sur les eaux résiduaires (X = oui)	Données de fidélité / de performance sur les eaux résiduaires	Techniques d'extraction / de minéralisation	Techniques de séparation / de détection	Numéro fiche
		NF EN ISO 15680			Dégazage, piégeage et désorption thermique	GC-MS GC-ECD	
Métaux	Arsenic et ses composés	NF EN ISO 15586	X	X	Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2)	GF-AAS	S14
		NF EN ISO 11885	X	X	Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2) Ou acide fluorhydrique	ICP-AES	
		NF EN ISO 17294-2	X		Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2)	ICP-MS	
		NF EN ISO 11969			Acide sulfurique et peroxyde d'hydrogène	HG-AAS	
		NF EN 26595	X		Acide sulfurique et peroxyde d'hydrogène (En présence de composés organiques d'arsenic difficiles à décomposer)	Spectrophotomètre UV-Visible	
	Cadmium et ses composés	NF EN ISO 15586	X	X	Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2)	GF-AAS	S15
		NF EN ISO 11885	X	X	Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2) Ou acide fluorhydrique	ICP-AES	
		NF EN ISO 17294-2	X		Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2)	ICP-MS	
NF EN ISO 5961		X	X	Acide nitrique et peroxyde d'hydrogène	GF-AAS F-AAS		

Famille	Substances	Normes	Normes valides sur les eaux résiduaires (X = oui)	Données de fidélité / de performance sur les eaux résiduaires	Techniques d'extraction / de minéralisation	Techniques de séparation / de détection	Numéro fiche
	Chrome et ses composés	NF EN ISO 15586	X	X	Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2)	GF-AAS	S16
		NF EN ISO 11885	X	X	Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2) Ou acide fluorhydrique	ICP-AES	
		NF EN ISO 17294-2	X		Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2)	ICP-MS	
		NF EN 1233	X	X /	Acide nitrique et peroxyde d'hydrogène (Cr soluble dans l'eau)	F-AAS GF-AAS	
	Cuivre et ses composés	FD T90-112	X	X	Avec ou sans extraction liquide/liquide	F-AAS	S17
		NF EN ISO 15586	X	X	Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2)	GF-AAS	
		NF EN ISO 11885	X	X	Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2) Ou acide fluorhydrique	ICP-AES	
		NF EN ISO 17294-2	X		Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2)	ICP-MS	
	Mercure et ses composés	NF EN 12338	X	X	Permanganate peroxodisulfate Ou par ultrasons Ou par autoclave Ou par micro-ondes	AAS après enrichissement par amalgame	S18



Famille	Substances	Normes	Normes valides sur les eaux résiduaires (X = oui)	Données de fidélité / de performance sur les eaux résiduaires	Techniques d'extraction / de minéralisation	Techniques de séparation / de détection	Numéro fiche
		NF EN ISO 17852	X (phase de digestion supplémentaire)	X	Bromate de potassium-bromure de potassium	AFS	
		NF EN 1483	X	X	Bromate de potassium-bromure de potassium Ou par autoclave Ou par micro-ondes	AAS vapeur froide	
		NF EN ISO 12846	X (phase de digestion supplémentaire)	X	Bromate de potassium-bromure de potassium (à valider)	AAS avec ou sans enrichissement par amalgame	
	Nickel et ses composés	FD T90-112	X	X	Avec ou sans extraction liquide/liquide	F-AAS	S19
		NF EN ISO 15586	X	X	Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2)	GF-AAS	
		NF EN ISO 11885	X	X	Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2) Ou acide fluorhydrique	ICP-AES	
		NF EN ISO 17294-2	X		Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2)	ICP-MS	
	Plomb et ses composés	FD T90-112	X	X	Avec ou sans extraction liquide/liquide	F-AAS	S20
		NF EN ISO 15586	X	X	Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2)	GF-AAS	

Famille	Substances	Normes	Normes valides sur les eaux résiduaires (X = oui)	Données de fidélité / de performance sur les eaux résiduaires	Techniques d'extraction / de minéralisation	Techniques de séparation / de détection	Numéro fiche
		NF EN ISO 11885	X	X	Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2) Ou acide fluorhydrique	ICP-AES	
		NF EN ISO 17294-2	X		Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2)	ICP-MS	
	Zinc et ses composés	FD T90-112	X	X	Avec ou sans extraction liquide/liquide	F-AAS	S21
		NF EN ISO 15586	X	X	Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2)	GF-AAS	
		NF EN ISO 11885	X	X	Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2) Ou acide fluorhydrique	ICP-AES	
		NF EN ISO 17294-2	X		Eau régale (NF EN ISO 15587-1) Ou acide nitrique (NF EN ISO 15587-2)	ICP-MS	
<b>Organométalliques</b>	Dibutylétain cation	NF EN ISO 17353	X	X	Extraction liquide/liquide	GC-MS GC-FPD GC-AES	S22
	Monobutylétain cation	NF EN ISO 17353	X	X	Extraction liquide/liquide	GC-MS GC-FPD GC-AES	
	Tributylétain cation	NF EN ISO 17353	X	X	Extraction liquide/liquide	GC-MS GC-FPD GC-AES	
<b>Pesticides</b>	Alachlore	NF EN ISO 6468	X		Extraction liquide/liquide	GC-ECD	S23

Famille	Substances	Normes	Normes valides sur les eaux résiduaires (X = oui)	Données de fidélité / de performance sur les eaux résiduaires	Techniques d'extraction / de minéralisation	Techniques de séparation / de détection	Numéro fiche
	Aldrine	NF EN ISO 6468	X		Extraction liquide/liquide	GC-ECD	S24
	Atrazine	NF EN ISO 10695	X		Extraction liquide/liquide ou extraction liquide/solide	GC-NPD GC-MS	S25
		NF EN ISO 11369			Extraction solide/liquide	HPLC avec détection UV	
	Chlorfenvinphos	NF EN 12918	X	X	Extraction liquide/liquide	GC-NPD GC-FPD GC-MS	S26
		NF EN ISO 10695	X		Extraction liquide/liquide ou extraction liquide/solide	GC-NPD GC-MS	
		NF EN ISO 11369			Extraction solide/liquide	HPLC avec détection UV	
	Chlorpyriphos	NF EN 12918	X	X	Extraction liquide/liquide	GC-NPD GC-FPD GC-MS	S27
		NF EN ISO 10695	X		Extraction liquide/liquide ou extraction liquide/solide	GC-NPD GC-MS	
	Dieldrine	NF EN ISO 6468	X		Extraction liquide/liquide	GC-ECD	S28
	Diuron	NF EN ISO 11369			Extraction solide/liquide	HPLC avec détection UV	S29

Famille	Substances	Normes	Normes valides sur les eaux résiduaires (X = oui)	Données de fidélité / de performance sur les eaux résiduaires	Techniques d'extraction / de minéralisation	Techniques de séparation / de détection	Numéro fiche
	Isoproturon	NF EN ISO 11369			Extraction solide/liquide	HPLC avec détection UV	
	Endosulfan	NF EN ISO 6468	X		Extraction liquide/liquide	GC-ECD	S30
	Endrine	NF EN ISO 6468	X		Extraction liquide/liquide	GC-ECD	S31
	Hexachlorocyclohexane (alpha isomère)	NF EN ISO 6468	X		Extraction liquide/liquide	GC-ECD	S32
	Hexachlorocyclohexane (gamma isomère – Lindane)	NF EN ISO 6468	X		Extraction liquide/liquide	GC-ECD	
	Isodrine	NF EN ISO 6468	X		Extraction liquide/liquide	GC-ECD	S33
	Simazine	NF EN ISO 10695	X		Extraction liquide/liquide ou extraction liquide/solide	GC-NPD	S34
NF EN ISO 11369				Extraction solide/liquide	HPLC avec détection UV		

Famille	Substances	Normes	Normes valides sur les eaux résiduaires (X = oui)	Données de fidélité / de performance sur les eaux résiduaires	Techniques d'extraction / de minéralisation	Techniques de séparation / de détection	Numéro fiche
	Trifluraline	NF EN ISO 10695	X		Extraction liquide/liquide ou extraction liquide/solide	GC-NPD	S35
		NF EN ISO 6468	X		Extraction liquide/liquide	GC-ECD	
<b>Phatalates</b>	Phtalate de di(2-éthylhexyl) (DEHP)	NF EN ISO 18856	X	X	Extraction sur phase solide (SPE) ou Extraction liquide/liquide (selon NF EN ISO 6468)	GC-MS	S36
<b>Polychloro biphényles (PCB)</b>	PCB 153	NF EN ISO 6468	X		Extraction liquide/liquide	GC-ECD	S37
<b>Autres</b>	Chloroalcanes (C10-C13)	ISO 12010	X	X	Extraction liquide/liquide	GC-MS	S38
	Biphényle (phénylbenzène)	PAS DE NORME					/
	Tributylphosphate	PAS DE NORME					/

## **ANNEXE 10**

Liste des fabricants : mesurage en ligne (extractif ou non) -  
HAP

Fabricant	Référence produit	Extractif Oui/Non	Principe de mesurage	Gamme de mesurage	LD	Spécifications techniques du constructeur
Hach Lange	FP 360 sc	Non	Fluorescence	0 - 50 µg/L (naphtalène)	0.1 µg/L	2.5% (à température constante)
Trios	HAP-Fluo	Non	Fluorescence	0-50 µg/L	0.1 µg/L	NC
Trios	EnviroFlu-HC-500	Non	Fluorescence	0.1-50 µg/L	LD 0.1 µg/L dans l'eau pure (phénanthrène)	NC
NC	Lab-on-line	Oui	Fluorescence	NC	NC	NC
Tethys Instrument	UV400, UV 500	Oui	Fluorescence	0-2 mg/L	LD 12 µg/L	NC
Datalink	FL200-H	Oui	Fluorescence	0-10 mg/L eq phénol	LD 20 µg/L	5% ou 15 µg/L
HOCER	Aquapod Light	Oui	UV	NC	LD 5 µg/L	NC
HOCER	Aquapod SPE	Oui	fluorescence	NC	NC	NC

## **ANNEXE 11**

Liste des fabricants : Mesure en ligne (extractive ou non) -  
Métaux



Fabricant	Référence produit	Extractif Oui, Non	Principe de mesurage	Gamme de mesure	LD	Spécifications techniques du constructeur
Applitek	VPA	Oui	Voltamétrie	µg/L		
Cogent Environment	OVA 5000 / OVA 7000	Oui	Voltamétrie	µg/L	LD 0.2 à 20 µg/L selon métal	10%
Applikon Analytical	ADI 2045VA	Oui	Voltamétrie	µg/L		3-5%
Idronaut	VIP	Non	Voltamétrie	ng/L - µg/L		
SensAQUA	ATMS 600	Oui	Voltamétrie	1-700 µg/L	LD 1 µg/L	10%
ELTA	AML	Oui	Voltamétrie	1-1000 µg/L	LD 1-10 µg/L	5%
Applitek	EPA	Oui	Colorimétrie			
Applitek	EnviroLyzer	Oui	Colorimétrie			
Datalink	CR200	Oui	Colorimétrie	0-50 mg/L	0.1 mg/L	0.1 mg/L à 50 mg/L
Applikon Analytical	Alert2004	Oui	Colorimétrie			5%
Applikon Analytical	ADI 2019	Oui	Colorimétrie			1-2 %
Bran+luebbe	PowerMon Kolorimeter	Oui	Colorimétrie	plusieurs gammes		
ABB instrumentation	Aztec 600	Oui	Colorimétrie			
Seres Environnement	Cristal	Oui	Colorimétrie	mg/L		1 à 2 % fin d'échelle
Tytronics	Sentinel	Oui	Colorimétrie	0-500 µg/L		
3S Water Analyzers	CLXXX	Oui	Colorimétrie	0-1 mg/L à 0- 50 mg/L		2%
Applikon Analytical	ADI 2016	Oui	Titrimétrie			1-2 %
Applikon Analytical	ADI 2045Ti	Oui	Electrode sélective (ISE), titrimétrie, colorimétrie			1-2 %

# Tome 2

## Les fiches polluants

# Table des matières

<b>1. Les fiches polluants dans l'air.....</b>	<b>259</b>
1.1 Objectif des fiches .....	259
1.2 Réalisation des fiches .....	259
1.3 Polluants.....	259

Liste des fiches :

Fiche n°1 : O <sub>2</sub>	Fiche n°7 : HCl	Fiche n°12 : Poussières (TSP)
Fiche n°2 : CO <sub>2</sub>	Fiche n°8 : HF	Fiche n°13 : HAP
Fiche n°3 : CO	Fiche n°9 : Hg	Fiche n°14 : PCDD/PCDF
Fiche n°4 : NO <sub>x</sub>	Fiche n°10 : N <sub>2</sub> O	Fiche n°15 : COV spécifiques
Fiche n°5 : SO <sub>2</sub>	Fiche n°11 : NH <sub>3</sub>	Fiche n°16 : Composés soufrés réduits
Fiche n°6 : COVT		

<b>2. Les fiches polluants LIQUIDES : paramètres indiciaires .....</b>	<b>301</b>
2.1 Objectif des fiches .....	301
2.2 Réalisation des fiches .....	301
2.3 Paramètres indiciaires.....	302

Liste des fiches :

Fiche n°1 : Conductivité	Fiche n°7 : Turbidité	Fiche n°12 : AOX
Fiche n°2 : pH	Fiche n°8 : Indice phénol	Fiche n°13 : Chrome VI
Fiche n°3 : COT	Fiche n°9 : Hydrocarbures totaux	Fiche n°14 : Azote global
Fiche n°4 : DCO	Fiche n°10 : Cyanures totaux	Fiche n°15 : Phosphore total
Fiche n°5 : DBO	Fiche n°11 : Cyanures libres	Fiche n°16 : Fluorures
Fiche n°6 : MES		

<b>3. Les fiches polluants LIQUIDES : micropolluants.....</b>	<b>408</b>
3.1 Objectif des fiches .....	408
3.2 Réalisation des fiches .....	408
3.3 Substances ou micropolluants .....	409

Liste des fiches :

Fiches n°1 et 2 : Alkylphénols	Fiches n°14 à 21 : Métaux
Fiche n°3 : BTEX	Fiche n°22 : Organo métalliques
Fiches n°4 à 7 : Chlorobenzènes	Fiches n°23 à 35 : Pesticides
Fiche n°8 : Chlorophénols	Fiche n°36 : Phatalates
Fiche n°9 : COHV	Fiche n°37 : Polychlorobiphényles (PCB)
Fiche n°10 : Diphényléthersbromés (BDE)	Fiche n°38 : Autres
Fiches n°11 à 13 : HAP	

# 1. LES FICHES POLLUANTS DANS L'AIR

## 1.1 Objectif des fiches

L'objectif de la fiche polluant est d'aider l'industriel à la sélection d'une méthode de mesurage adaptée à son objectif.

## 1.2 Réalisation des fiches

La fiche comprend :

- Une partie relative aux propriétés physico-chimiques du polluant qui mentionne également la valeur limite d'émission journalière.

Cette partie permettra à l'utilisateur de connaître quel type de ligne d'échantillonnage et de traitement des gaz il doit mettre en place en amont de l'analyseur.

- Une partie concernant les méthodes utilisables qui comprend :
  - Une notation de chaque méthode vis-à-vis des trois critères principaux de performance suivants (5 étoiles correspondent à la note maximale vis-à-vis du critère) :
    - Maturité :
      - Méthode répandue, bien maîtrisée et ayant des performances adéquates (temps de réponse, maintenance, sensibilité, dérive...)
    - Auto-surveillance :
      - capacité à mesurer en temps réel et en continu ces émissions et donc à réaliser le suivi et contrôle du process d'une part et être en mesure de quantifier de façon représentative les émissions durant toute l'année d'autre part,
    - Incertitude : la qualité du mesurage sur tout le domaine de mesure
  - Les principes de mesurage ainsi que leurs points forts et sensibles,
  - Les appareils existants sur le marché qui ont été certifiés et figurent sur le site web du MCERTS. Les données relatives aux appareils existants comprennent la gamme de mesure, l'incertitude de mesure calculée au niveau de la VLEj et enfin lorsque celle-ci est disponible la limite de quantification\* (LQ). Lorsqu'il existe une méthode de référence, celle-ci a été décrite et dans la mesure du possible ont été fournies des informations sur l'incertitude estimée par un budget d'incertitude et celles fournis par la mise en œuvre de la méthode lors d'essais interlaboratoires.

**\* Attention : afin de mettre les méthodes manuelles et automatiques sur le même pied d'égalité nous avons considéré que la Limite de Quantification était égale à 10 fois l'écart-type de répétabilité à zéro.**

## 1.3 Polluants

Les composés concernés sont les suivants : O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, COVT, HCl, HF, Hg, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, poussières (TSP), HAP, PCDD/PCDF, COV spécifiques, composés soufrés réduits.

Fiche n° 1 COMPOSE : Oxygène (O <sub>2</sub> )						
Propriétés physico-chimiques						
Etat ordinaire :	gaz					
Numéro CAS :	17778-80-2					
Point de fusion :	-218,79°C ; 54,36					
Point d'ébullition :	-182,95°C ; 90,20					
Solubilité dans l'eau	oui					
Caractéristique mesurée : Concentration volumique en oxygène (O <sub>2</sub> )						
Valeur limite d'émission journalière : néant						
Méthodes utilisables						
<b>Paramagnétisme : Méthode de référence extractive : EN 14789</b>	maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
Principes	Points forts		Points sensibles			
Les molécules d'oxygène, exposées à un champ magnétique tendent à s'écouler dans la direction du champ magnétique. L'ampleur de ce flux dépend de la concentration en oxygène dans le flux induit de l'échantillon de gaz.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode de référence</li> <li>• Bonne linéarité de réponse</li> <li>• Faible incertitude de mesure (&lt; 3% par budget d'incertitude ou 2,5% lors des CIL sur banc)</li> <li>• Temps de réponse court</li> <li>• Très bonne longévité</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Influence de la température exigeant une thermostatisation de la cellule de mesurage</li> <li>• Prix d'achat relativement élevé (environ 8 k€)</li> </ul>			
Quelques appareils certifiés						
	<b>Servomex Group Ltd : Servomex 4900 Multi gas analyser</b> Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-25%vol, Incertitude : 2,3%, LQ < 0,1%vol					
	<b>SICK MAIHAK GmbH : MAC GMS 800 Multi-Component Analyser</b> Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-25%vol, Incertitude : 2,36%					
	<b>ABB : AO2000 Series Multigas Analysers with SCC-K NO/NO<sub>2</sub> converter</b> Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-10%vol ; Incertitude : NC ; LQ < 0,1%vol					
	<b>Babcock &amp; Wilcox Company (Formally GEEnergy Services) : Babcock &amp; Wilcox Model 2008-1 CEMS</b> (EN 15267-3 Standard) & Babcock & Wilcox Stack Flow Monitor Model 110 Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-25%vol ; Incertitude : 2,4% ; LQ = 0,05%vol					
	<b>Environnement SA : MIR9000 Multi-gas Analyser Type 2 SEC Probe &amp; MIR9000 CLD optionType 2 SEC Probe MDS (Module Dryer System)</b> Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée, Gamme : 0-10%vol/0-25%vol ; Incertitude : 2,7% ; LQ = 0,125 %vol					
<b>Sondes « zircon » prélèvement extractif ou in situ</b>	maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
Principes	Points forts		Points sensibles			
La cellule du détecteur est réalisée à partir de zirconium qui a la capacité d'être conducteur des ions O <sub>2</sub> <sup>-</sup> à T>650°C et qui est recouvert d'électrodes de platine (catalyseur). De l'air de référence est amené à l'électrode interne où nous avons une pression partielle constante d'oxygène, pendant que les gaz mesurés restent en contact avec l'électrode extérieure, ce qui génère une migration des O <sub>2</sub> <sup>-</sup> d'une électrode à une autre et donc une tension proportionnelle à la concentration en O <sub>2</sub> .	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prix modéré (4 k€)</li> <li>• Sonde rustique placée dans le conduit résistant à des hautes températures (foyer)</li> <li>• Temps de réponse rapide</li> <li>• longévité de 5 à 8 ans si intégrée à une solution d'analyse extractive "à chaud" sur gaz humide</li> <li>• Faible incertitude</li> <li>limite de détection très faible (0,1 ppm)</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Biais de mesurage avec gaz réducteur qui "mangent" les ions O<sub>2</sub><sup>-</sup></li> <li>• Analyseur séparé à gérer et piquage supplémentaire à réaliser s'il est monté in situ</li> <li>• Tenue limitée dans le temps (&lt; 1 an) si installée in situ en conditions "difficiles" (sortie chaudière)</li> </ul>			

Quelques appareils certifiés	
	<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100E PD Multi-Component Analyser Prélèvement et conditionnement : in-situ, ligne chauffée, perméation, Gamme : 0-21%vol /0-25%vol ; Incertitude : 3% ; LQ = 0,17 %vol
	<b>ABB</b> : Advance CEMAS FTIR – NT (ACF-NT) (CEM 1230KL) Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-25%vol, Incertitude : 2,4% ; LQ = 0,1%vol
	<b>Emerson Process Management Rosemount analytical, Inc.</b> : X-STREAM O2 Combustion Flue Gas Transmitter With Xi Interface Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-25%vol, Incertitude : 2,4% ; LQ = 0,025 %vol
	<b>SETNAG</b> : ATK/F-2020-P, ATK/ID-2020-P, ATK/HD-2020-P, ATK/CD-2020-P, ATK/TD-2020-P Gamme 0-25% Incertitude : 7 à 9% selon le type

<b>Cellules électrochimiques prélèvement extractif</b>		maturité	****	auto surveillance	*	incertitude	****
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>				
Le gaz échantillon contenant l'oxygène vient diffuser à travers la membrane du détecteur. En arrivant sur la cathode, l'oxygène est réduit. Ceci provoque, en parallèle, une réaction d'oxydation sur l'anode. Le flux d'électrons de l'anode au détecteur cathodique est directement proportionnel à la quantité d'oxygène en phase gazeuse	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plage de mesure la plus large (1 ppm à 100 %)</li> <li>• Prix le plus faible (env 2 k€ avec échantillonnage à froid)</li> <li>• Zéro intrinsèque, étalonnage en un seul point</li> <li>• Remplacement aisé</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Incertitude de mesure élevée aux faibles teneurs</li> <li>• Tenue limitée dans le temps (1 à 2 ans)</li> <li>• Nécessité d'un échantillonnage avec élimination de la vapeur d'eau</li> <li>• Fragilité aux composés corrosifs (HCl, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) et basiques (H<sub>2</sub>S)</li> <li>• Temps de réponse assez long</li> </ul>				

Quelques appareils certifiés	
	<b>ABB</b> : AO2000 Limas 11 UV Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-10%vol ; Incertitude : NC ; LQ = 0,07 %vol
	<b>Land Instruments International Ltd</b> : FGAll Flue Gas Analyser & ChillerProbe Prélèvement et conditionnement : extractif, dilution Gamme : 0-25%vol ; Incertitude : 3,15%
	<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MAC GMS 800 Multi-Component Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-25%vol ; Incertitude : 2,92% ; LQ = 0,5%vol

<b>Tunable diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) prélèvement extractif ou in situ</b>		maturité	***	auto surveillance	*****	incertitude	*****
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>				
Un faisceau laser est émis à travers le flux à mesurer vers un réflecteur. Celui-ci envoie le faisceau vers un capteur. Le signal électrique en résultant est alors envoyé à l'unité centrale de traitement et analysé pour rapporter l'information de concentration en gaz.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absence d'interférence</li> <li>• Montage in situ ou extractif</li> <li>• Tolère des milieux très pollués</li> <li>• Temps de réponse</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prix d'achat élevé (env 10 k€) par composé</li> <li>• Equipement extractif pour faibles concentrations</li> </ul>				

**Pas d'appareils certifiés car technologie récente et nombreuses variantes méthodologiques**

Fiche n° 02 COMPOSE : Dioxyde de Carbone (CO <sub>2</sub> )									
Propriétés physico-chimiques									
Etat ordinaire :	gaz								
Numéro CAS	124-38-9								
Point de fusion :	-68,48 °C								
Point d'ébullition :	-56,6 °C								
Solubilité dans l'eau:	oui								
Caractéristique mesurée : Concentration massique en dioxyde de Carbone (CO <sub>2</sub> )									
Valeur limite d'émission journalière : néant									
Méthodes utilisables									
<b>Absorption du rayonnement infrarouge</b>	maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****			
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>					
Les molécules hétéroatomiques absorbent dans le domaine IR à des longueurs d'ondes précises. L'absorbance est proportionnelle au chemin optique et à la concentration en gaz.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Analiseur multigaz</li> <li>Peu coûteux</li> <li>Maintenance facile</li> <li>Incertitude sur banc faible : 3,5%</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Pas totalement spécifique</li> <li>Interférence de la vapeur d'eau</li> </ul>					
Quelques appareils Certifiés									
	<b>ABB Automation Products GmbH</b> : EL3000 Series Multigas Analysers Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-20% vol, Incertitude: non mentionnée ; LQ = 0,24 %vol								
	<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MAC GMS 800 Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-25%vol (UNOR) Incertitude : 5,2% et 0-25%vol (MULTOR) Incertitude : 4,7% ; LQ = 0,25%vol								
	<b>Servomex 1440</b> Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-25%vol, Incertitude : 5,8%								
<b>IR à corrélation par filtres gazeux</b>				maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>					
Amélioration de la technique NDIR par l'utilisation d'un disque à corrélation par filtres gazeux	<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyseur multigaz</li> <li>Peu coûteux</li> <li>Maintenance facile</li> <li>Incertitude sur banc faible : 3,5%</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Interférence de la vapeur d'eau</li> </ul>					
Quelques appareils Certifiés									
	<b>Environnement SA</b> : MIR-IS Multi-gas Analyser Type 2 SEC Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-25 Vol.-% , Incertitude 1,1 Vol.-% ; LQ < 0,1%vol								
	<b>Environnement SA</b> : MIR9000 Multi-gas Analyser Type 2 SEC Probe & MIR9000 CLD optionType 2 SEC Probe MDS (Module Dryer System) Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne non chauffée, perméation Gamme : 0-25 Vol.-% , Incertitude : 4,4% ; LQ < 0,1%vol								
	<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100E HW Multi-Component Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-25 Vol.-%, Incertitude 10,3% ; LQ = 0,025%vol								
	<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100E PD Multi-Component Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée, perméation gamme : 0-25% vol, Incertitude 4%								

<b>FTIR</b>				maturité	****	auto surveillance	*****	incertitude	*****
<b>Principes</b>			<b>Points forts</b>				<b>Points sensibles</b>		
<p>Un rayonnement infrarouge (IR) est divisé en 2 faisceaux de même énergie réfléchis sur un miroir fixe et mobile et se recombinaient sur le diviseur créant alors des interférences constructives ou destructives. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme traité par transformée de Fourier</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût compétitif</li> <li>- permet de mesurer simultanément de nombreux composés classiques en balayant un domaine spectral très conséquent en quelques secondes : NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, HF, CH<sub>4</sub>, COT, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, etc.</li> <li>- permet de mesurer de nombreux COV spécifiques</li> </ul>				<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coût important pour une bibliothèque étendue</li> <li>• Connaissance des composés présents pour des matrices non standard afin d'adapter les configurations pour rester spécifique.</li> </ul>		
<b>Quelques appareils Certifiés</b>									
			<p><b>Environnement SA</b> : MIR-FT Multi-gas Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0 -25 % vol, , Incertitude 1,1 vol.-% ; LQ = 0,2%vol</p>						
			<p><b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100 FT Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-25%vol, Incertitude : 6,7% ; LQ = 0,3%vol</p>						
			<p><b>Gasmet Technologies OY</b> : GASMET Multi gas analyser CX 4000 with Oxitec 500 E SME 5 Oxygen analyser, DX4000 &amp; EN4000 Multi-gas analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, dilution, ligne chauffée Gamme : 0- 25%vol, Incertitude : 1,1 vol.-% ; LQ = 0,2%vol</p>						
<b>pas encore de matériels certifiés et nombreuses variantes de méthodes</b>									
<b>Tunable diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)</b> prélèvement extractif ou in situ				maturité	***	auto surveillance	*****	incertitude	*****
<b>Principes</b>			<b>Points forts</b>				<b>Points sensibles</b>		
<p>Un faisceau laser est émis à travers le flux à mesurer vers un réflecteur. Celui-ci envoie le faisceau vers un capteur. Le signal électrique en résultant est alors envoyé à l'unité centrale de traitement et analysé pour rapporter l'information de concentration en gaz.</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absence d'interférence</li> <li>• Montage in situ ou extractif</li> <li>• Tolère des milieux très pollués</li> <li>• Temps de réponse</li> </ul>				<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prix d'achat élevé (env 10 k€) par composé</li> <li>• Equipement extractif pour faibles concentrations</li> </ul>		

<b>Cellules électrochimiques</b>				maturité	****	auto surveillance	*	incertitude	***
<b>Principes</b>			<b>Points forts</b>				<b>Points sensibles</b>		
<p>La détection électrochimique utilise le principe de la pile électrochimique. Le gaz cible se diffuse dans la cellule et est oxydé ou réduit à la surface d'une électrode de travail. L'énergie chimique de la réaction est convertie en énergie électrique qui est proportionnelle à la concentration du composé mesuré</p>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plage de mesure la plus large (1 ppm à 100 %)</li> <li>• Prix le plus faible (env 2 k€ avec échantillonnage à froid)</li> <li>• Zéro intrinsèque, étalonnage en un seul point</li> <li>• Remplacement aisé</li> </ul>				<ul style="list-style-type: none"> <li>• Incertitude de mesure élevée aux faibles teneurs (interférences)</li> <li>• Tenue limitée dans le temps (1 à 2 ans)</li> <li>• Non adapté aux mesurages en continu</li> <li>• Fragilité aux composés corrosifs (HCl, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) et basiques (H<sub>2</sub>S)</li> </ul>		
<b>Quelques appareils Certifiés</b>									
			<p><b>Land Instruments International Ltd</b> : FGAll Flue Gas Analyser &amp; ChillerProbe Prélèvement et conditionnement : extractif, dilution Gamme : 0-20%vol, Incertitude : 5,3%</p>						



**Fiche n° 03 COMPOSE : Monoxyde de Carbone (CO)**

**Propriétés physico-chimiques**

<b>Etat ordinaire :</b>	gaz
<b>Numéro CAS :</b>	630-08-0
<b>Point de fusion :</b>	-205°C
<b>Point d'ébullition :</b>	-191°C
<b>Solubilité dans l'eau:</b>	oui

**Caractéristique mesurée :** Concentration massique en Monoxyde de Carbone (CO)

**Valeur limite d'émission journalière :** 50 mg/m<sup>3</sup>

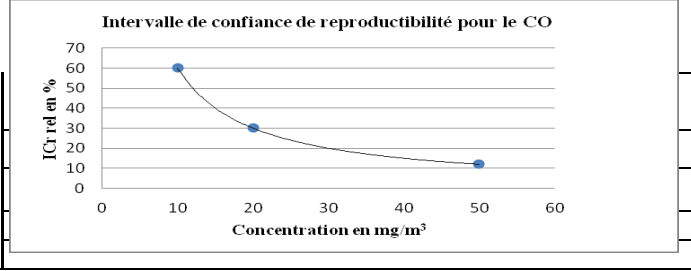
**Méthodes utilisables**

<b>Absorption du rayonnement infrarouge</b>	maturité	*****	auto surveillance	*****	incertitude	*****
---	----------	-------	-------------------	-------	-------------	-------

Principes	Points forts	Points sensibles
-----------	--------------	------------------

Les molécules hétéroatomiques absorbent dans le domaine IR à des longueurs d'ondes précises. L'absorbance est proportionnelle au chemin optique et à la concentration en gaz.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Analseur multigaz</li> <li>Peu coûteux</li> <li>Maintenance facile</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pas totalement spécifique</li> <li>Interférence de la vapeur d'eau</li> </ul>
---	--	--

L'incertitude globale de la méthode calculée par l'approche du budget d'incertitude doit être inférieure à ± 6 % au niveau de la valeur limite d'émission journalière (VLE). Les intervalles de confiance de reproductibilité déterminés lors des comparaisons interlaboratoires (CIL) sur le banc d'essais de l'INERIS donnent les résultats suivants (les résultats devraient converger pour des VLE supérieures à 100 mg/m<sup>3</sup>):



**Quelques appareils Certifiés**

	<b>ABB Automation Products GmbH</b> : AO2000 Series Multigas Analysers Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude: 5,3 % ; LQ = 13 mg/m <sup>3</sup>
	<b>ABB Automation Products GmbH</b> : EL3000 Series Multigas Analysers Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude: 4,0% ; LQ = 13 mg/m <sup>3</sup>
	<b>Signal Group Ltd</b> : EMIRAK Multi Gas Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-125 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 3,4%, LQ = 1,5 mg/m <sup>3</sup> ; 0-1250 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 2,4%
	<b>Siemens Production Automatisations S.A.S.</b> : ULTRAMAT 23 Multi-component gas analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-50 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 7,3% ; LQ = 6 mg/m <sup>3</sup>
	<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MAC GMS 800 Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> (UNOR), Incertitude : 7,4%, LQ = 2,25 mg/m <sup>3</sup> et 0-200mg/m <sup>3</sup> (MULTOR), Incertitude : 7,5% , LQ = 2 mg/m <sup>3</sup>

IR à corrélation par filtres gazeux				maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
Principes				Points forts			Points sensibles		
Amélioration de la technique NDIR par l'utilisation d'un disque à corrélation par filtres gazeux				<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyseur multigaz</li> <li>Peu coûteux</li> <li>Maintenance facile</li> <li>Spécificité acceptable (voir cf. graphe I<sub>CR</sub> plus haut)</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Interférence de la vapeur d'eau</li> </ul>		
Quelques appareils Certifiés									
				<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100E HW Multi-Component Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude 5,8%, LQ = 1,35 mg/m <sup>3</sup>					
				<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100E PD Multi-Component Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée, perméation gamme : 0-50 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude 6%, LQ = 1,35 mg/m <sup>3</sup>					
				<b>Environnement SA</b> : MIR-IS Multi-gas Analyser Type 2 SEC Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude 4,0%, LQ = 0,3 mg/m <sup>3</sup>					
				<b>Environnement SA</b> : MIR9000 Multi-gas Analyser Type 2 SEC Probe & MIR9000 CLD option Type 2 SEC Probe MDS (Module Dryer System) Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne non chauffée, perméation Gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> / 0-500 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 7,9%, LQ = 0,3 mg/m <sup>3</sup>					
				<b>Servomex Group Ltd</b> : Servomex 4900 Multigas Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> / 0-500 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 5,5%, LQ = 7 mg/m <sup>3</sup>					
				<b>Thermo Fisher 48i</b> Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-31 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 6,6%					
				<b>Siemens Production Automatisation S.A.S.</b> : ULTRAMAT / OXYMAT 6 Multi-component analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-50 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 7,3%, LQ = 2 mg/m <sup>3</sup>					
FTIR				maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
Principes				Points forts			Points sensibles		
Un rayonnement infrarouge (IR) est divisé en 2 faisceaux de même énergie réfléchis sur un miroir fixe et mobile et se recombinaient sur le diviseur créant alors des interférences constructives ou destructives. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme traité par transformée de Fourier				<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût compétitif</li> <li>- Permet de mesurer simultanément de nombreux composés classiques en balayant un domaine spectral très conséquent en quelques secondes : NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, HF, CH<sub>4</sub>, COT, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, etc.</li> <li>- Permet de mesurer de nombreux COV spécifiques</li> <li>•</li> <li>•</li> <li>•</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coût important pour une bibliothèque étendue</li> <li>• Connaissance des composés présents pour des matrices non standard afin d'adapter les configurations pour rester spécifique.</li> </ul>		
Quelques appareils Certifiés									
				<b>Gasmet Technologies OY</b> : GASMET Multi gas analyser CX 4000, DX4000 & EN4000 Multi-gas analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, dilution, ligne chauffée Gamme : 0- 75 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 3,8% ; LQ = 0,5 mg/m <sup>3</sup>					
				<b>ABB Automation GmbH</b> : Advance CEMAS FTIR – NT (ACF-NT) Multigas Continuous Emission Monitor Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 9,8%, LQ = 1,3 mg/m <sup>3</sup>					

	<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100 FT Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 8,7% , LQ = 1,6 mg/m <sup>3</sup>					
	<b>Environnement SA</b> : MIR-FT Multi-gas Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude 3,8% , LQ = 0,5 mg/m <sup>3</sup>					
<b>Tunable diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)</b> prélèvement extractif ou in situ						
	maturité	***	auto surveillance	****	incertitude	****
<b>Principes</b>		<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>		
Un faisceau laser est émis à travers le flux à mesurer vers un réflecteur. Celui-ci envoie le faisceau vers un capteur. Le signal électrique en résultant est alors envoyé à l'unité centrale de traitement et analysé pour rapporter l'information de concentration en gaz.		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absence d'interférence</li> <li>• Montage in situ ou extractif</li> <li>• Tolère des milieux très pollués</li> <li>• Temps de réponse</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prix d'achat élevé (env 10 k€) par composé</li> <li>• Equipement extractif pour faibles concentrations</li> </ul>		
<b>Pas d'appareils encore certifiés mais de nombreuses variantes de méthodes</b>						
<b>Cellules électrochimiques</b>						
	maturité	****	auto surveillance	*	incertitude	***
<b>Principes</b>		<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>		
La détection électrochimique utilise le principe de la pile électrochimique. Le gaz cible se diffuse dans la cellule et est oxydé ou réduit à la surface d'une électrode de travail. L'énergie chimique de la réaction est convertie en énergie électrique qui est proportionnelle à la concentration du composé mesuré		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plage de mesure la plus large (1 ppm à 100 %)</li> <li>• Prix le plus faible (env 2 k€ avec échantillonnage à froid)</li> <li>• Zéro intrinsèque, étalonnage en un seul point</li> <li>• Remplacement aisé</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Incertitude de mesure élevée aux faibles teneurs (interférences)</li> <li>• Tenue limitée dans le temps (1 à 2 ans)</li> <li>• Non adapté aux mesurages en continu</li> <li>• Fragilité aux composés corrosifs (HCl, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) et basiques (H<sub>2</sub>S)</li> <li>• Temps de réponse assez long</li> </ul>		
<b>Quelques appareils Certifiés</b>						
	<b>Land Instruments International Ltd</b> : FGAI Flue Gas Analyser & ChillerProbe Prélèvement et conditionnement : extractif, dilution Gamme : 0 to 75mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 11,1%					

Fiche n° 4 COMPOSE : Oxyde d'azote (NO <sub>x</sub> )														
Propriétés physico-chimiques														
Etat ordinaire :	gaz													
Numéro CAS :	10102-44-0													
Point de fusion :	-11,2 °C													
Point d'ébullition :	21,2 °C													
Solubilité dans l'eau :	oui													
Caractéristique mesurée : Concentration massique en oxydes d'azote (NO <sub>x</sub> )														
Valeur limite d'émission journalière : 200 ou 400 mg/m <sup>3</sup> selon la date de l'installation et sa puissance														
Méthodes utilisables														
Chimiluminescence : Méthode de référence pour la mesure d'oxyde d'azote : NF EN 14792	maturité	*****	auto surveillance	*****	incertitude	*****								
Principes	Points forts			Points sensibles										
NO réagit avec l'ozone pour donner NO <sub>2</sub> en émettant des photons. En mettant l'échantillon à étudier en présence d'O <sub>3</sub> en excès, la quantité de lumière émise est proportionnelle à la concentration en NO. Le NO <sub>2</sub> est réduit avant d'être analysé.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode très spécifique aux oxydes d'azote</li> <li>• Grande dynamique de la mesure ce qui permet des mesures avec dilution</li> <li>• Temps de réponse très faible</li> <li>• Absence d'interférence</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Etalonnage délicat (équilibre des 2 cellules si 2 cellules) et calibrage périodique du rendement du convertisseur en laboratoire</li> </ul>										
<p>L'incertitude globale de la méthode calculée par budget d'incertitude doit être inférieure à ± 10% au niveau de la valeur limite d'émission journalière(VLE); de fait les niveaux des appareils certifiés sont proches de 6%. Les intervalles de confiance de reproductibilité déterminés lors des comparaisons interlaboratoires (CIL) sur le banc d'essais de l'INERIS font apparaître des valeurs proches de 6% mais pour des concentrations supérieures à 200 mg/m<sup>3</sup></p>														
<p style="text-align: center;"><b>Intervalle de confiance de reproductibilité pour NO<sub>x</sub></b></p> <table border="1"> <caption>Données du graphique</caption> <thead> <tr> <th>Concentration (mg/m<sup>3</sup>)</th> <th>ICR (en %)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>50</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>100</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>200</td> <td>6</td> </tr> </tbody> </table>							Concentration (mg/m <sup>3</sup> )	ICR (en %)	50	12	100	8	200	6
Concentration (mg/m <sup>3</sup> )	ICR (en %)													
50	12													
100	8													
200	6													
Quelques appareils certifiés														
	<b>Eco Physics AG</b> : Eco Physics CLD 82Mh & 822Mh chemiluminescence NO/NO <sub>x</sub> analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-90 mg/m <sup>3</sup> et 0-200 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 6,3%													
	<b>Thermo Fisher 42i LS</b> Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-27 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 5,1%													
	<b>Environnement SA</b> : MIR9000 Multi-gas Analyser Type 2 SEC Probe & MIR9000 CLD optionType 2 SEC Probe MDS (Module Dryer System) Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée, perméation Gamme : 0-20 mg/m <sup>3</sup> / 0-2000 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 7,2%													

<b>Absorption du rayonnement infrarouge</b>				maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
<b>Principes</b>				<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>		
les molécules hétéroatomiques absorbent en IR à des longueurs d'ondes précises. L'absorbance est proportionnelle au chemin optique et à la concentration en gaz.				<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyseur multigaz</li> <li>Peu coûteux</li> <li>Maintenance facile</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Pas totalement spécifique</li> <li>Interférence de la vapeur d'eau</li> </ul>		
<b>Quelques appareils certifiés</b>									
				<b>ABB Automation Products GmbH</b> : AO2000 Series Multigas Analysers with SCC-K NO/NO <sub>2</sub> converter Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-150 mg/m <sup>3</sup> et 0-7500 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude NO : 3,8%					
				<b>ABB Automation Products GmbH</b> : EL3000 Series Multigas Analysers with SCC-K NO/NO <sub>2</sub> converter Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée, sonde gamme : 0-150 mg/m <sup>3</sup> et 0-7500 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude: 2,9%					
				<b>Siemens Production Automatisation S.A.S.</b> : ULTRAMAT 23 Multi-component gas analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-250 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude :10,4%					
				<b>Siemens Production Automatisation S.A.S.</b> : ULTRAMAT / OXYMAT 6 Multi-component analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-100 mg/m <sup>3</sup> et 0-200 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude :10,6%					
<b>IR à corrélation par filtres gazeux</b>									
				maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
<b>Principes</b>				<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>		
Amélioration de la technique NDIR par l'utilisation d'un disque à corrélation par filtres gazeux				<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyseur multigaz</li> <li>Peu coûteux</li> <li>Maintenance facile</li> <li>Spécificité acceptable</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Interférence de la vapeur d'eau</li> </ul>		
<b>Quelques appareils Certifiés</b>									
				<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100E HW Multi-Component Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude 5,8%					
				<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100E PD Multi-Component Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée, perméation gamme : 0-50 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude 6%					
				<b>Servomex Group Ltd</b> : Servomex 4900 Multigas Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-268 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 7,3%					
				<b>Environnement SA</b> : MIR-IS Multi-gas Analyser Type 2 SEC Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-100 mg/m <sup>3</sup> /0-500 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude: 4,8 %					
<b>FTIR</b>									
				maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
<b>Principes</b>				<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>		
Un rayonnement infrarouge (IR) est divisé en 2 faisceaux de même énergie réfléchis sur un miroir fixe et mobile et se recombinent sur le diviseur créant alors des interférences constructives ou destructives. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme traité par transformée de Fourier				<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût compétitif</li> <li>- permet de mesurer simultanément de nombreux composés classiques en balayant un domaine spectral très conséquent en quelques secondes : NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, HF, CH<sub>4</sub>, COT, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, etc.</li> <li>- permet de mesurer de nombreux COV spécifiques</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coût important pour une bibliothèque étendue</li> <li>• Connaissance des composés présents pour des matrices non standard afin d'adapter les configurations pour rester spécifique.</li> </ul>		

Quelques appareils Certifiés									
		<b>Gasmet Technologies OY : GASMET Multi gas analyser CX 4000 , DX4000 &amp; EN4000 Multi-gas analyser</b> Prélèvement et conditionnement : extractif, dilution, ligne chauffée Gamme : 0- 200 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 4,9%							
		<b>ABB Automation GmbH : Advance CEMAS FTIR – NT (ACF-NT)</b> Prélèvement et conditionnement : extractif, sonde de prélèvement avec filtre, ligne chauffée Gamme : 0- 200 mg/m <sup>3</sup> /0- 400 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 8,2%							
		<b>Environnement SA : MIR-FT Multi-gas Analyser</b> Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-200 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 4,9%							
		<b>SICK MAIHAK GmbH : MCS 100 FT</b> Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-200 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 9,5%							
<b>Absorption du rayonnement ultraviolet</b>				maturité	***	auto surveillance	*****	incertitude	****
<b>Principes</b>		<b>Points forts</b>				<b>Points sensibles</b>			
La molécule de NO absorbe dans le domaine de l'UV selon la loi de Beer-Lambert.		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas d'interférence avec H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO</li> <li>• Prix modéré</li> <li>• Meilleure spécificité pour le mesurage de SO<sub>2</sub> et NO.</li> </ul>				<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nombre limité de composés (SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>...)</li> <li>• Sensibilité moindre qu'en IR</li> </ul>			
Quelques appareils Certifiés									
		<b>AMETEK Process Instruments : Model 910 Hot/Wet Multi-Gas Mass Flow CEM Model 920 Hot/Wet Multi-Gas CEM Model 919 Hot/Wet Single-Gas CEM Model 909 Hot/Wet Single-Gas Mass Flow CEM</b> Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-500ppm, Incertitude 12,1%							
<b>DOAS (UV- visible)</b>				maturité	****	auto surveillance	*****	incertitude	*****
<b>Principes</b>		<b>Points forts</b>				<b>Points sensibles</b>			
Cette technique utilise les propriétés de certaines espèces chimiques à absorber une partie du rayonnement lumineux dans le proche ultraviolet et le visible. Par ailleurs, ces molécules se caractérisent également par des structures d'absorption résolues distinguables de l'absorption continue du milieu. longueurs d'onde où les composés recherchés ont un pic d'absorption distincte et les longueurs d'onde situées de part et d'autres de ces pics.		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Système multigaz (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CHOH, BTEX, etc.)</li> <li>• Pas de traitement des gaz</li> <li>• Aucune interférence notable n'entache la détermination de SO<sub>2</sub></li> </ul>				<ul style="list-style-type: none"> <li>- Calibrage de l'AMS</li> <li>- Propreté des optiques</li> <li>- Conditions de température non optimales et stabilisées, ce qui peut conduire à des dérives du signal.</li> </ul>			
Quelques appareils Certifiés									
		<b>SICK Maihak GmbH : GM32 In-situ Multi-Component Analyser (Cross Duct version)</b> Prélèvement et conditionnement : in situ Gamme : 0-70mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 11,6%							
		<b>SICK Maihak GmbH : GM32 In-situ Multi-Component Analyser (GMP measuring prob version)</b> Prélèvement et conditionnement : in situ Gamme : 0-70mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 11,8%							

<b>Cellules électrochimiques</b>	maturité	****	auto surveillance	*	incertitude	***
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>			
La détection électrochimique utilise le principe de la pile électrochimique. Le gaz cible se diffuse dans la cellule et est oxydé ou réduit à la surface d'une électrode de travail. L'énergie chimique de la réaction est convertie en énergie électrique qui est proportionnelle à la concentration du composé mesuré	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plage de mesure la plus large (1 ppm à 100 %)</li> <li>• Prix le plus faible (env 2 k€ avec échantillonnage à froid)</li> <li>• Zéro intrinsèque, étalonnage en un seul point</li> <li>• Remplacement aisé</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Incertitude de mesure élevée aux faibles teneurs (interférences)</li> <li>• Tenue limitée dans le temps (1 à 2 ans)</li> <li>• Non adapté aux mesurages en continu</li> <li>• Fragilité aux composés corrosifs (HCl, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) et basiques (H<sub>2</sub>S)</li> </ul>			
<b>Quelques appareils Certifiés</b>						
Land Instruments International Ltd : FGAll Flue Gas Analyser & ChillerProbe Prélèvement et conditionnement : extractif, dilution Gamme : 0-200mg/m <sup>3</sup> / 0-1500mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 12,9%						
<b>Tunable diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)</b> prélèvement extractif ou in situ	maturité	***	auto surveillance	*****	incertitude	*****
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>			
Un faisceau laser est émis à travers le flux à mesurer vers un réflecteur. Celui-ci envoie le faisceau vers un capteur. Le signal électrique en résultant est alors envoyé à l'unité centrale de traitement et analysé pour rapporter l'information de concentration en gaz.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absence d'interférence</li> <li>• Montage in situ ou extractif</li> <li>• Tolère des milieux très pollués</li> <li>• Temps de réponse</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prix d'achat élevé (env 10 k€) par composé</li> <li>• Equipement extractif pour faibles concentrations</li> </ul>			
<b>Pas encore d'appareils Certifiés mais nombreuses variantes de méthodes</b>						

Fiche n° 5 COMPOSE : Dioxyde de Soufre (SO <sub>2</sub> )							
Propriétés physico-chimiques							
Etat ordinaire :		gaz					
Numéro CAS :		7446-09-5					
Point de fusion :		-72°C					
Point d'ébullition :		-10°C					
Solubilité dans l'eau		oui					
Caractéristique mesurée : Concentration massique en dioxyde de soufre (SO <sub>2</sub> )							
Valeur limite d'émission journalière incinération: 50 mg/m <sup>3</sup>							
Méthodes utilisables							
<b>Méthode manuelle de référence NF EN 14791</b>		maturité	****	auto surveillance	*	incertitude	**
<b>Principes</b>		<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>		
<p>- Un échantillon de gaz représentatif est prélevé au moyen d'une sonde chauffée à température régulée. L'échantillon est filtré et prélevé à travers des solutions d'absorption au peroxyde d'hydrogène pendant une durée spécifiée et à un débit contrôlé.</p> <p>- La concentration massique du sulfate dans les solutions d'absorption est déterminée par chromatographie d'échange d'ions ou par filtration à l'aide d'une solution de perchlorate de baryum avec le Thorin comme indicateur.</p> <p>LQ = 0,1 mg/m<sup>3</sup> pour un volume prélevé de 0,1 m<sup>3</sup>.</p>		<p>- Méthode intégrative - Méthode de référence</p>			<p>- Information du mesurande obtenue en différé - la mise en œuvre des méthodes manuelles est délicate et demande une technicité et expérience importante. - les incertitudes de mesure sont souvent conséquentes et souvent sensiblement plus élevées que pour les méthodes automatiques. - méthode inadaptée pour une bonne couverture temporelle</p>		
L'incertitude globale de la méthode calculé par budget d'incertitude doit être inférieure à ± 20,0 % au niveau de la valeur limite d'émission journalière (VLE). Les intervalles de confiance de reproductibilité déterminés lors des comparaisons interlaboratoires (CIL) sur le banc d'essais de l'INERIS conduisent à des valeurs similaires à 50 mg/m <sup>3</sup>							
<b>Absorption du rayonnement ultraviolet</b>		maturité	***	auto surveillance	****	incertitude	****
<b>Principes</b>		<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>		
La molécule de SO <sub>2</sub> absorbe dans le domaine de l'UV selon la loi de Beer-Lambert.		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas d'interférence avec H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO</li> <li>• Prix modéré</li> <li>• Meilleure spécificité pour le mesurage de SO<sub>2</sub> et NO.</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nombre limité de composés (SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>...)</li> <li>• Sensibilité moindre qu'en IR</li> </ul>		
<b>Quelques appareils Certifiés</b>							
<b>AMETEK Process Instruments</b> : Model 910 Hot/Wet Multi-Gas Mass Flow CEM / Model 920 Hot/Wet Multi-Gas CEM Model 919 Hot/Wet Single-Gas CEM / Model 909 Hot/Wet Single-Gas Mass Flow CEM Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-200 ppm, Incertitude 14%, LQ < 2 ppm							



<b>Absorption du rayonnement infrarouge</b>		maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
<b>Principes</b>		<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>		
les molécules hétéroatomiques absorbent en IR à des longueurs d'ondes précises. L'absorbance est proportionnelle au chemin optique et à la concentration en gaz.		<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyseur multigaz</li> <li>Peu coûteux</li> <li>Maintenance facile</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Pas totalement spécifique</li> <li>interférence de la vapeur d'eau</li> </ul>		
<b>Quelques appareils Certifiés</b>							
	<b>ABB Automation Products GmbH</b> : URAS 26 Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée, sonde gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude: 5,8 %, LQ=8,8 mg/m <sup>3</sup>						
	<b>Siemens Production Automatisation S.A.S.</b> : ULTRAMAT 6 Multi-component gas analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude :7,60%, LQ=2,25 mg/m <sup>3</sup>						
	<b>Signal Group Ltd</b> : EMIRAK Multi Gas Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée puis refroidisseur Gamme : 0-143 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude :5,27 mg/m <sup>3</sup> , LQ=0,43 mg/m <sup>3</sup>						
	<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MAC GMS 800 Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> (UNOR), Incertitude :11,52%, LQ=1,5 mg/m <sup>3</sup> et 0-250 mg/m <sup>3</sup> (MULTOR) Incertitude :10,73%, LQ=17,5 mg/m <sup>3</sup>						
	<b>Siemens Production Automatisation S.A.S.</b> : ULTRAMAT 23 Multi-component gas analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-400 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude :7,86%, LQ=20 mg/m <sup>3</sup>						
<b>IR à corrélation par filtres gazeux</b>							
<b>Principes</b>		maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
<b>Principes</b>		<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>		
Amélioration de la technique NDIR par l'utilisation d'un disque à corrélation par filtres gazeux		<ul style="list-style-type: none"> <li>analyseur multigaz</li> <li>Peu coûteux</li> <li>Maintenance facile</li> <li>Spécificité acceptable</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>interférence de la vapeur d'eau</li> </ul>		
<b>Quelques appareils Certifiés</b>							
	<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100E HW Multi-Component Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée, sonde gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude 7,8%, LQ=2 mg/m <sup>3</sup>						
	<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100E PD Multi-Component Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, perméation gamme : 0-10 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude 9%, LQ=0,47 mg/m <sup>3</sup>						
	<b>Siemens Production Automatisation S.A.S.</b> : ULTRAMAT / OXYMAT 6 Multi-component analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, sonde, ligne chauffée Gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude :7,60%, LQ=2,25 mg/m <sup>3</sup>						
	<b>Environnement SA</b> : MIR9000 Multi-gas Analyser Type 2 SEC Probe & MIR9000 CLD option Type 2 SEC Probe MDS (Module Dryer System) Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne non chauffée, perméation Gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> /0-200 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 8,3%, LQ=0,75 mg/m <sup>3</sup>						
	<b>Servomex Group Ltd</b> : Servomex 4900 Multigas Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-572 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude :13,7%, LQ=7,4 mg/m <sup>3</sup>						
	<b>Environnement SA</b> : MIR-IS Multi-gas Analyser Type 2 SEC Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> /0-200 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude 5,5%, LQ=0,67 mg/m <sup>3</sup>						

FTIR		maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
Principes		Points forts			Points sensibles		
Un rayonnement infrarouge (IR) est divisé en 2 faisceaux de même énergie réfléchis sur un miroir fixe et mobile et se recombinent sur le diviseur créant alors des interférences constructives ou destructives. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme traité par transformée de Fourier		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût compétitif</li> <li>- permet de mesurer simultanément de nombreux composés classiques en balayant un domaine spectral très conséquent en quelques secondes : NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, HF, CH<sub>4</sub>, COT, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, etc.</li> <li>- permet de mesurer de nombreux COV spécifiques</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coût important pour une bibliothèque étendue</li> <li>• Connaissance des composés présents pour des matrices non standard afin d'adapter les configurations pour rester spécifique.</li> </ul>		
<b>Quelques appareils Certifiés</b>							
		<b>Gasmet Technologies OY</b> : GASMET Multi gas analyser CX 4000 with Oxitec 500 E SME 5 Oxygen analyser, DX4000 & EN4000 Multi-gas analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, dilution, ligne chauffée Gamme : 0- 75 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 5,9%, LQ=1,05 mg/m <sup>3</sup>					
		<b>ABB Automation GmbH</b> : Advance CEMAS FTIR – NT (ACF-NT) Multigas Continuous Emission Monitor Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 10,0% , LQ=3,38 mg/m <sup>3</sup>					
		<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100 FT Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 10,5%, LQ=1,2 mg/m <sup>3</sup>					
		<b>Environnement SA</b> : MIR-FT Multi-gas Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-75 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 5,9% LQ=1,05 mg/m <sup>3</sup>					
Cellules électrochimiques		maturité	****	auto surveillance	*	incertitude	***
Principes		Points forts			Points sensibles		
La détection électrochimique utilise le principe de la pile électrochimique. Le gaz cible se diffuse dans la cellule et est oxydé ou réduit à la surface d'une électrode de travail. L'énergie chimique de la réaction est convertie en énergie électrique qui est proportionnelle à la concentration du composé mesuré		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plage de mesure la plus large (1 ppm à 100 %)</li> <li>• Prix le plus faible (env 2 k€ avec échantillonnage à froid)</li> <li>• Zéro intrinsèque, étalonnage en un seul point</li> <li>• Remplacement aisé</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Incertitude de mesure élevée aux faibles teneurs (interférences)</li> <li>• Tenue limitée dans le temps (1 à 2 ans)</li> <li>• Non adapté aux mesurages en continu</li> <li>• Fragilité aux composés corrosifs (HCl, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) et basiques (H<sub>2</sub>S)</li> <li>• Temps de réponse assez long</li> </ul>		
<b>Quelques appareils Certifiés</b>							
		<b>Land Instruments International Ltd</b> : FGAll Flue Gas Analyser & ChillerProbe Prélèvement et conditionnement : extractif, dilution Gamme : 0-75mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 11,6%					
Fluorescence UV		maturité	****	auto surveillance	**	incertitude	***
Principes		Points forts			Points sensibles		
Sous l'action d'un rayonnement UV intense, SO <sub>2</sub> est excité et se désactive très rapidement en émettant un rayonnement UV de longueur d'onde supérieure à celle du rayonnement d'excitation. L'intensité du rayonnement de fluorescence UV est proportionnelle à la concentration de SO <sub>2</sub> selon la loi de Beer-Lambert.		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Très bonne sensibilité</li> <li>• Aucune interférence notable n'entache la détermination de SO<sub>2</sub></li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• attention au vieillissement de la lampe et aux salissures : les appareils de nouvelle génération ont un contrôle du flux émis par la lampe.</li> <li>• calibrer l'instrument avec une concentration en O<sub>2</sub> voisine de celle de l'effluent à caractériser</li> </ul>		
<b>Quelques appareils Certifiés</b>							
		<b>API-Teledyne 100 EH</b> Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-286 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 7,7%					

<b>UV à corrélation par filtres gazeux</b>				maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
<b>Principes</b>				<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>		
Amélioration de la technique NDUV par l'utilisation d'un disque à corrélation par filtres gazeux				<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyseur multigaz</li> <li>Peu coûteux</li> <li>Maintenance facile</li> <li>Spécificité acceptable (voir cf. graphe IC<sub>R</sub> plus haut)</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Interférence de la vapeur d'eau</li> </ul>		
<b>Quelques appareils Certifiés</b>									
				<b>ABB Automation Products GmbH</b> : LIMAS 11 UV Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée, sonde gamme : 0-75mg/m <sup>3</sup> , Incertitude: 8,4%, LQ=9,2 mg/m <sup>3</sup>					
				<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100E HW Multi-Component Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude: 5,8% , LQ = 1,35 mg/m <sup>3</sup>					
<b>DOAS (UV- visible)</b>				maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
<b>Principes</b>				<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>		
<p>Cette technique utilise les propriétés de certaines espèces chimiques à absorber une partie du rayonnement lumineux dans le proche ultraviolet et le visible. Par ailleurs, ces molécules se caractérisent également par des structures d'absorption résolues distinguables de l'absorption continue du milieu.</p> <p>longueurs d'onde où les composés recherchés ont un pic d'absorption distincte et les longueurs d'onde</p> <p>Situées de part et d'autres de ces pics.</p>				<ul style="list-style-type: none"> <li>système multigaz (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CHOH, BTEX,</li> <li>Aucune interférence notable n'entache la détermination de SO<sub>2</sub></li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>points sensibles des appareils in situ</li> </ul>		
<b>Quelques appareils Certifiés</b>									
				<b>SICK Maihak GmbH</b> : GM32 In-situ Multi-Component Analyser (Cross Duct version) Prélèvement et conditionnement : in situ Gamme : 0-75mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 13,3% , LQ=2mg/m <sup>3</sup>					
				<b>SICK Maihak GmbH</b> : GM32 In-situ Multi-Component Analyser (GMP measuring prob version) Prélèvement et conditionnement : in situ Gamme : 0-75mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 13,6% , LQ=2,85 mg/m <sup>3</sup>					

Fiche n° 06 COMPOSE : Carbone organique total (COVT)														
Propriétés physico-chimiques														
Etat ordinaire :		gaz												
Numéro CAS :														
Point de fusion :														
Point d'ébullition :														
Solubilité dans l'eau:		certains composés sont solubles												
Caractéristique mesurée : Concentration massique en carbone organique total														
Valeur limite d'émission journalière : 10 mg/m <sup>3</sup>														
Méthodes utilisables														
FID			maturité	****	auto surveillance	*****								
					incertitude	**								
Principes		Points forts		Points sensibles										
Le gaz à détecter est ionisé au contact d'une flamme d'hydrogène ; on recueille un nombre d'ions proportionnel à la concentration en gaz, sur une électrode située à proximité de la flamme.		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode de référence</li> <li>• Grande dynamique de réponse</li> <li>• Bonne sensibilité et bonne linéarité</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Résultat qualitatif (indice de COV)</li> <li>• Sélectivité très mauvaise</li> <li>• Problèmes d'adsorption-désorption des lignes d'échantillonnage</li> <li>• Alimentation avec bouteilles de gaz (H<sub>2</sub> ou He/H<sub>2</sub>)</li> <li>• Sensibilité au réglage du brûleur (P, débit, O<sub>2</sub>)</li> </ul>										
		L'incertitude globale des matériels certifiés varie de 8,6 à 28,6 % au niveau de la valeur limite d'émission journalière (VLE). Les intervalles de confiance de reproductibilité déterminés lors des comparaisons interlaboratoires (CIL) sur le banc d'essais de l'INERIS sont voisins de 25% à 10 mgC/m <sup>3</sup>												
		<p style="text-align: center;"><b>Intervalle de confiance de reproductibilité pour COT</b></p> <table border="1"> <caption>Données du graphique</caption> <thead> <tr> <th>Concentration (mg/m<sup>3</sup>)</th> <th>ICr en %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>2</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>30</td> </tr> <tr> <td>15</td> <td>20</td> </tr> </tbody> </table>					Concentration (mg/m <sup>3</sup> )	ICr en %	2	50	7	30	15	20
Concentration (mg/m <sup>3</sup> )	ICr en %													
2	50													
7	30													
15	20													
Quelques appareils Certifiés														
	<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : Model 3006 TOC FID Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 25,8% à 10 mgC/m <sup>3</sup> , LQ= 3 mgC/m <sup>3</sup>													
	<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : EuroFID TOC FID Analyser (Type In-line and Panel Mounted) Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude à 10 mgC/m <sup>3</sup> : avec H <sub>2</sub> : 20,3% , avec He/H <sub>2</sub> : 9,3% et LQ=0,135 mgC/m <sup>3</sup> , In-Line: 19,2% et LQ=0,2 mgC/m <sup>3</sup>													
	<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : GMS810-FIDOR TOC analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude à 10 mgC/m <sup>3</sup> : 8,6%, LQ=0,15mgC/m <sup>3</sup>													
	<b>ABB Automation GmbH</b> : AO2000 MultiFID 14 Multigas (Previously named Advance Optima FID 14) Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-15 mg/Cm <sup>3</sup> , Incertitude à 10 mgC/m <sup>3</sup> : 18,2%, LQ=0,09 mgC/m <sup>3</sup>													
	<b>Environnement SA: Graphite 52 M</b> Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-15 mg/Cm <sup>3</sup> , Incertitude à 10 mgC/m <sup>3</sup> : 8,7%, LQ=0,15 mgC/m <sup>3</sup>													

**JUM 109 L**

Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée  
gamme : 0-15 mg/Cm<sup>3</sup>, Incertitude : 13,7% à 10 mgC/m<sup>3</sup>

**Les techniques PID et absorption infra-rouge peuvent aussi permettre de fournir un indice de COVT mais ces derniers ne sont pas reconnus comme techniques de référence et ont tous les défauts d'un indice.**

Fiche n° 07 COMPOSE : Acide Chlorhydrique (HCl)																						
Propriétés physico-chimiques																						
Etat ordinaire :	gaz																					
Numéro CAS :	7647-01-0																					
Point de fusion :	-30°C																					
Point d'ébullition :	48°C																					
Solubilité dans l'eau:	oui																					
Caractéristique mesurée : Concentration en volumique en acide chlorhydrique (HCl)																						
Valeur limite d'émission journalière : 10 mg/m <sup>3</sup>																						
Méthodes utilisables																						
Méthode manuelle de référence NF EN 1911	maturité	****	auto surveillance	*	incertitude	**																
Principes	Points forts			Points sensibles																		
<p>Un volume connu d'effluents est prélevé de manière représentative dans un conduit avec une sonde chauffée. Les gaz passent dans un filtre chauffé à au moins 20°C au dessus de la température de rosée des gaz puis les chlorures gazeux passent dans une série d'absorbants contenant de l'eau. Les solutions sont analysées par potentiométrie, spectrophotométrie au thiocyanate mercurique ou par chromatographie d'échange d'ions.</p> <p>LQ = 0,1 mg/m<sup>3</sup> pour un volume prélevé de 0,1 m<sup>3</sup>.</p>	<p>- méthode intégrative - méthode de référence</p>			<p>- Cette méthode n'est pas spécifique à HCl, elle mesure les chlorures - Information du mesurande obtenue en différé - la mise en œuvre des méthodes manuelles est délicate et demande une technicité et expérience importante. - les incertitudes de mesure sont souvent conséquentes et souvent sensiblement plus élevées que pour les méthodes automatiques. - méthode inadaptée pour une bonne couverture temporelle</p>																		
<p>L'incertitude globale de la méthode calculée par budget d'incertitude doit être inférieure à ± 30,0 % au niveau de la valeur limite d'émission journalière(VLE). Les intervalles de confiance de reproductibilité déterminés lors des comparaisons interlaboratoires (CIL) sur le banc d'essais de l'INERIS montrent que l'incertitude de mesure avoisine 100% au niveau de la VLE.</p>																						
<p style="text-align: center;"><b>Intervalle de confiance de reproductibilité de HCl</b></p> <table border="1"> <caption>Données estimées du graphique</caption> <thead> <tr> <th>Concentration (mg/m<sup>3</sup>)</th> <th>Ic rel (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>10</td><td>140</td></tr> <tr><td>12</td><td>110</td></tr> <tr><td>15</td><td>100</td></tr> <tr><td>20</td><td>80</td></tr> <tr><td>30</td><td>60</td></tr> <tr><td>40</td><td>45</td></tr> <tr><td>50</td><td>35</td></tr> </tbody> </table>							Concentration (mg/m <sup>3</sup> )	Ic rel (%)	10	140	12	110	15	100	20	80	30	60	40	45	50	35
Concentration (mg/m <sup>3</sup> )	Ic rel (%)																					
10	140																					
12	110																					
15	100																					
20	80																					
30	60																					
40	45																					
50	35																					

<b>IR à corrélation par filtres gazeux</b>				maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
<b>Principes</b>			<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>			
Amélioration de la technique NDIR par l'utilisation d'un disque à corrélation par filtres gazeux			<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyseur multigaz</li> <li>Peu coûteux</li> <li>Maintenance facile</li> <li>Spécificité acceptable</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>interférence de la vapeur d'eau</li> </ul>			
<b>Quelques appareils Certifiés</b>									
	<b>Environnement SA</b> : MIR-IS Multi-gas Analyser Type 2 SEC Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> /0-100 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude 7,9%								
	<b>Environnement SA</b> : MIR9000 Multi-gas Analyser Type 2 SEC Probe & MIR9000 CLD option Type 2 SEC Probe MDS (Module Dryer System) Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne non chauffée, perméation Gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 11,9% à 10 mg/m <sup>3</sup>								
	<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100E PD Multi-Component Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée, perméation gamme : 0-10 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude 10% à 10 mg/m <sup>3</sup>								
	<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100E HW Multi-Component Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude 8,6% à 10mg/m <sup>3</sup>								

<b>FTIR</b>				maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
<b>Principes</b>			<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>			
Un rayonnement infrarouge (IR) est divisé en 2 faisceaux de même énergie réfléchis sur un miroir fixe et mobile et se recombinaient sur le diviseur créant alors des interférences constructives ou destructives. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme traité par transformée de Fourier			<ul style="list-style-type: none"> <li>Coût compétitif</li> <li>permet de mesurer simultanément de nombreux composés classiques en balayant un domaine spectral très conséquent en quelques secondes : NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, HF, CH<sub>4</sub>, COT, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, etc.</li> <li>permet de mesurer de nombreux COV spécifiques</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Coût important pour une bibliothèque étendue</li> <li>Connaissance des composés présents pour des matrices non standard afin d'adapter les configurations pour rester spécifique.</li> </ul>			
<b>Quelques appareils Certifiés</b>									
	<b>ABB Automation GmbH</b> : Advance CEMAS FTIR – NT (ACF-NT) Multigas Continuous Emission Monitor Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 11,8% à 10 mg/m <sup>3</sup> , LQ=0,8mg/m <sup>3</sup>								
	<b>Environnement SA</b> : MIR-FT Multi-gas Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée, perméation Gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude 8,8%, LQ=0,15 mg/m <sup>3</sup>								
	<b>Gasmet Technologies OY</b> : GASMET Multi gas analyser CX 4000, DX4000 & EN4000 Multi-gas analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, dilution, ligne chauffée Gamme : 0- 15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 8,8%, LQ=0,15 mg/m <sup>3</sup>								
	<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100 FT Multi-Component Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude 12,2% à 10mg/m <sup>3</sup> , LQ=0,4 mg/m <sup>3</sup>								

<b>Tunable diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)</b> prélèvement extractif ou in situ				maturité	***	auto surveillance	****	incertitude	****
<b>Principes</b>			<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>			
Un faisceau laser est émis à travers le flux à mesurer vers un réflecteur. Celui-ci envoie le faisceau vers un capteur. Le signal électrique en résultant est alors envoyé à l'unité centrale de traitement et analysé pour rapporter l'information de concentration en gaz.			<ul style="list-style-type: none"> <li>Absence d'interférence</li> <li>Montage in situ ou extractif</li> <li>Tolère des milieux très pollués</li> <li>Temps de réponse</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Prix d'achat élevé (env 10 k€) par composé</li> <li>Équipement extractif pour faibles concentrations</li> </ul>			
<b>Pas d'appareils encore certifiés mais de nombreuses variantes de méthodes</b>									

Fiche n° 08 COMPOSE : Acide fluorhydrique (HF)						
Propriétés physico-chimiques						
Etat ordinaire :	gazeux (la méthode de référence prend en compte également les fluorures particuliers)					
Numéro CAS :	7664-39-3					
Point de fusion :	-83°C					
Point d'ébullition :	20°C					
Solubilité dans l'eau:	oui					
Caractéristique mesurée : Concentration volumique en fluorure d'hydrogène (HF) ou en composés fluorés pour la méthode de référence (exprimés en HF)						
Valeur limite d'émission journalière: 1 mg/m <sup>3</sup>						
Méthodes utilisables						
<b>Méthode manuelle NF X 43-304</b>	maturité	****	auto surveillance	*	incertitude	**
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>		
L'échantillon est prélevé de manière isocinétique, la fraction particulaire étant collectée sur un filtre plan maintenu à 20 °C au-dessus du point de rosée et la fraction gazeuse piégée par absorption dans une solution de soude de titre supérieur ou égal à 0,1 N. L'analyse est réalisée par ionométrie, spectrophotométrie ou chromatographie ionique. LQ = 0,05 mg/m <sup>3</sup> pour un volume prélevé de 0,1 m <sup>3</sup> .	- méthode intégrative - méthode de référence			- Cette méthode n'est pas spécifique à HF, elle mesure les composés fluorés - Information du mesurande obtenue en différé - la mise en œuvre des méthodes manuelles est délicate et demande une technicité et expérience importante. - les incertitudes de mesure sont souvent conséquentes et souvent sensiblement plus élevées que pour les méthodes automatiques. - méthode inadaptée pour une bonne couverture temporelle		
<b>FTIR</b>	maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>		
Un rayonnement infrarouge (IR) est divisé en 2 faisceaux de même énergie réfléchis sur un miroir fixe et mobile et se recombinaient sur le diviseur créant alors des interférences constructives ou destructives. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme traité par transformée de Fourier	- Coût compétitif - permet de mesurer simultanément de nombreux composés classiques en balayant un domaine spectral très conséquent en quelques secondes : NO, NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , N <sub>2</sub> O, CO, CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , HCl, HF, CH <sub>4</sub> , COT, NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , etc. - permet de mesurer de nombreux COV spécifiques			• Coût important pour une bibliothèque étendue • Connaissance des composés présents pour des matrices non standard afin d'adapter les configurations pour rester spécifique.		
<b>Quelques appareils Certifiés</b>						
	<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100 FT Prélèvement et conditionnement: extractif, ligne chauffée Gamme : 0-3 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 30,3% à 1 mg/m <sup>3</sup> , LQ=0,4 mg/m <sup>3</sup>					
	<b>ABB Automation GmbH</b> : Advance CEMAS FTIR – NT (ACF-NT) Multigas Continuous Emission Monitor Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme : 0-5 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 31,5% à 2 mg/m <sup>3</sup> , LQ=1 mg/m <sup>3</sup>					



<b>Tunable diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)</b> prélèvement extractif ou in situ	maturité	***	auto surveillance	*****	incertitude	*****
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>		
Un faisceau laser est émis à travers le flux à mesurer vers un réflecteur. Celui-ci envoie le faisceau vers un capteur. Le signal électrique en résultant est alors envoyé à l'unité centrale de traitement et analysé pour rapporter l'information de concentration en gaz.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absence d'interférence</li> <li>• Montage in situ ou extractif</li> <li>• Tolère des milieux très pollués</li> <li>• Temps de réponse</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prix d'achat élevé (env 10 k€) par composé</li> <li>• Equipement extractif pour faibles concentrations</li> </ul>		
<b>Pas d'appareils encore certifiés mais de nombreuses variantes de méthodes</b>						

Fiche n° 09 COMPOSE : Mercure (Hg)						
Propriétés physico-chimiques						
<b>Etat ordinaire :</b>	gazeux (la méthode de référence prend en compte également le mercure présent sur les particules)					
<b>Numéro CAS :</b>	7439-97-6					
<b>Point de fusion :</b>	-38,8°C					
<b>Point d'ébullition :</b>	356,6°C					
<b>Solubilité dans l'eau:</b>	non pour le Hg métallique					
<b>Caractéristique mesurée :</b> Concentration en mercure total (Hg)						
<b>Valeur limite d'émission journalière:</b> 0,05 mg/m <sup>3</sup>						
Méthodes utilisables						
<b>Méthode manuelle de référence NF EN 13211</b>	maturité	****	auto surveillance	*	incertitude	**
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>		
L'échantillon est prélevé de manière isocinétique, la fraction particulaire étant collectée sur un filtre plan maintenu à 20 °C au-dessus du point de rosée et la fraction gazeuse piégée par absorption dans une solution acide avec du KMnO <sub>4</sub> ou K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . L'analyse est réalisée par absorption atomique sans flamme. Les formes oxydées du mercure étant préalablement réduites par une solution de SnCl <sub>2</sub> . LQ = 0,002 µg/m <sup>3</sup> pour un volume prélevé de 0,1 m <sup>3</sup> .	- Méthode intégrative - Méthode de référence			- Information du mesurande obtenue en différé - la mise en œuvre des méthodes manuelles est délicate et demande une technicité et expérience importante. - les incertitudes de mesure sont souvent conséquentes et souvent sensiblement plus élevées que pour les méthodes automatiques. - méthode inadaptée pour une bonne couverture temporelle		
<b>Absorption Atomique à Vapeurs Froides</b>	maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>		
Oxydation de l'échantillon, réduction des ions mercure en mercure métallique, purge, collection du mercure sur piège, revaporisation Détection à 253,7nm par des détecteurs	• Pas de traitement de l'échantillon • L'analyseur par fluorescence atomique élimine l'étape d'amalgamation et ses inconvénients			• Problème d'interférence (SO <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub> )		
<b>Quelques appareils non Certifiés</b>						
	<b>SICK Maihak GmbH</b> : MERCEM Mercury Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, sonde de prélèvement chauffé gamme : 0 – 45 µg/m <sup>3</sup>					
	<b>Seefeldler Messtechnik GmbH &amp; Co</b> : Hg-CEM Prélèvement et conditionnement : in situ, sonde de prélèvement chauffé gamme : 0 – 45 µg/m <sup>3</sup>					
	<b>Mercury Instruments GmbH</b> : SM-3 Prélèvement et conditionnement : in situ, sonde de prélèvement chauffé gamme : 0 – 45 µg/m <sup>3</sup> ,					
	<b>OPSIS AB</b> : Hg-200 Prélèvement et conditionnement : in situ, sonde de prélèvement chauffé Gamme : 0 – 100 µg/m <sup>3</sup>					
<b>Absorption Atomique effet zeeman</b>	maturité		auto surveillance		incertitude	
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>		
Même principe que l'AAS . L'effet Zeeman consiste à générer une longueur d'onde de référence supplémentaire lors de la décharge de la lampe afin de compenser à la fois l'usure de la lampe mais aussi les interférences croisées.	• Pas des produits chimiques, ni catalyseur • Effet mémoire réduit					
<b>Quelques appareils non certifiés</b>						
	<b>SICK Maihak</b> : MERCEM 300Z Prélèvement et conditionnement : extractif, sonde de prélèvement chauffé Gamme : 0 – 1 µg/m <sup>3</sup> et 0 – 100 µg/m <sup>3</sup>					

<b>Fluorescence atomique</b>	maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>			
Réduction des ions de mercure, collection du mercure élémentaire par amalgamation, revaporisation puis détection à 253,7nm par des détecteur à fluorescence	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sensibilité plus élevée</li> <li>• Effet mémoire réduit</li> <li>• Une meilleure immunité contre l'absorbance non-sélective à 253.7 nm</li> </ul>					
<b>Quelques appareils non certifiés</b>						
	<b>ECOMESURE</b> : THERMO Mercury Freedom modèle 80i Prélèvement et conditionnement : in situ, sonde de prélèvement chauffée					

<b>Photométrie UV</b>	maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>			
l'échantillon gazeux est transformé en subissant une combinaison de traitements thermique et chimique en vapeur de mercure qui est alors mesurée en continu dans un photomètre.						
<b>Appareil Certifié</b>						
	<b>Verewa GmbH</b> : HM 1400 TRX Mercury Analyser prélèvement et conditionnement : extractif , sonde, réduction catalytique, condenseur gamme : 0 to 45 µg/m <sup>3</sup> ; Incertitude 5,6%					

<b>DOAS</b>	maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>			
Pour étudier correctement l'absorption des espèces gazeuses à partir des spectres d'atténuation, la composante à large bande, propre à la diffusion, est éliminée en travaillant sur un spectre différentiel. On peut alors n'étudier que les fines structures spectrales d'absorption, spécifiques à chaque molécule (section efficace différentielle d'absorption)						
<b>Appareil Certifié (TUV)</b>						
	<b>OPSIS</b> : Hg DOAS Analyzer Mesurage du Hg total					

Fiche n° 10 COMPOSE : protoxyde d'azote (N <sub>2</sub> O)									
Propriétés physico-chimiques									
Etat ordinaire :	gaz								
Numéro CAS :	10024-97-2								
Point de fusion :	- 91 °C								
Point d'ébullition :	-88,5 °C								
Solubilité dans l'eau :	oui								
Caractéristique mesurée : concentration massique de protoxyde d'azote (N <sub>2</sub> O)									
Valeur limite d'émission journalière : définie au cas par cas									
Méthodes utilisables									
<b>Absorption du rayonnement infrarouge</b> <b>Méthode de référence NF EN ISO 21258</b>	maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****			
Principes	Points forts			Points sensibles					
Les molécules hétéroatomiques absorbent en IR à des longueurs d'ondes précises. L'absorbance est proportionnelle au chemin optique et à la concentration en gaz.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyseur multigaz</li> <li>Peu coûteux</li> <li>Maintenance facile</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Pas totalement spécifique</li> <li>Interférence de la vapeur d'eau</li> </ul>					
<b>Quelques appareils Certifiés</b>									
<b>ABB Automation Products GmbH</b> : URAS 26 Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée gamme :0-100 mg/m <sup>3</sup> et 0-6700 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude: 8,7%, LQ=4,4 mg/m <sup>3</sup>									
<b>IR à corrélation par filtres gazeux</b>				maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
Principes	Points forts			Points sensibles					
Amélioration de la technique NDIR par l'utilisation d'un disque à corrélation par filtres gazeux	<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyseur multigaz</li> <li>Peu coûteux</li> <li>Maintenance facile</li> <li>Spécificité acceptable</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Interférence de la vapeur d'eau</li> </ul>					
<b>Quelques appareils Certifiés</b>									
	<b>Servomex Group Ltd</b> : Servomex 4900 Multigas Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-980 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : non mentionnée, LQ=4,9 mg/m <sup>3</sup>								
	<b>Environnement SA</b> : MIR-IS Multi-gas Analyser Type 2 SEC Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée Gamme : 0-20 mg/m <sup>3</sup> /0-200 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude 7,6% , LQ=0,02 mg/m <sup>3</sup>								
<b>FTIR</b>				maturité	****	auto surveillance	****	incertitude	****
Principes	Points forts			Points sensibles					
Un rayonnement infrarouge (IR) est divisé en 2 faisceaux de même énergie réfléchis sur un miroir fixe et mobile et se recombinaient sur le diviseur créant alors des interférences constructives ou destructives. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme traité par transformée de Fourier	<ul style="list-style-type: none"> <li>Coût compétitif</li> <li>permet de mesurer simultanément de nombreux composés classiques en balayant un domaine spectral très conséquent en quelques secondes : NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, HF, CH<sub>4</sub>, COT, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, etc.</li> <li>permet de mesurer de nombreux COV spécifiques</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Coût important pour une bibliothèque étendue</li> <li>Connaissance des composés présents pour des matrices non standard afin d'adapter les configurations pour rester spécifique.</li> </ul>					
<b>Quelques appareils Certifiés</b>									
	<b>Environnement SA</b> : MIR9000 Multi-gas Analyser Type 2 SEC Probe & MIR9000 CLD optionType 2 SEC Probe MDS (Module Dryer System) Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée, perméation Gamme : 0-20 mg/m <sup>3</sup> /0-200 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 7,7% , LQ=0,02 mg/m <sup>3</sup>								
	<b>Gasmet Technologies OY</b> : <b>GASMET Multi gas analyser CX 4000, DX4000 &amp; EN4000 Multi-gas analyser</b> Prélèvement et conditionnement : extractif, dilution, ligne chauffée Gamme : 0- 100 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 10,4 % , LQ=0,5 mg/m <sup>3</sup>								

	<p><b>Environnement SA</b> : MIR-FT Multi-gas Analyser  Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée  Gamme : 0-100mg/m<sup>3</sup> , Incertitude: 3,7% , LQ=0,5 mg/m<sup>3</sup></p>
	<p><b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100 FT  Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée  Gamme : 0-50 mg/m<sup>3</sup>, Incertitude : 13,6%, LQ=0,4 mg/m<sup>3</sup></p>

Fiche n° 11 COMPOSE : Ammoniac (NH <sub>3</sub> )																																																	
Propriétés physico-chimiques																																																	
Etat ordinaire :				gaz																																													
Numéro CAS :				7664-41-7																																													
Point de fusion :				-77,7 °C																																													
Point d'ébullition :				-33,35 °C																																													
Solubilité dans l'eau:: oui				oui																																													
Caractéristique mesurée : Concentration massique en Ammoniac (NH <sub>3</sub> )																																																	
Valeur limite d'émission journalière : 50 mg/m <sup>3</sup>																																																	
Méthodes utilisables																																																	
Méthode manuelle NF 43-303				maturité	*****	auto surveillance	*	incertitude	**																																								
Principes				Points forts			Points sensibles																																										
<p>- Un échantillon de gaz représentatif est prélevé au moyen d'une sonde chauffée à température régulée de 160°C. L'échantillon est filtré et prélevé à travers des solutions d'absorption d'acide sulfurique 0,05M pendant une durée spécifiée et à un débit contrôlé.</p> <p>- La concentration massique d'ions ammonium dans les solutions d'absorption est déterminée par chromatographie d'échange d'ions ou par spectrophotométrie d'absorption moléculaire.</p> <p>LQ = 1 mg/m<sup>3</sup> pour un volume prélevé de 0,1 m<sup>3</sup>.</p>				<p>- Méthode intégrative</p> <p>- Méthode de référence</p>			<p>- Information du mesurande obtenue en différé</p> <p>- La mise en œuvre des méthodes manuelles est délicate et demande une technicité et expérience importante.</p> <p>- Les incertitudes de mesure sont souvent conséquentes et souvent sensiblement plus élevées que pour les méthodes automatiques.</p> <p>- Méthode inadaptée pour une bonne couverture temporelle</p>																																										
L'incertitude globale de la méthode déterminée par budget d'incertitude doit être inférieure à ± 20,0 % au niveau de la valeur limite d'émission journalière(VLE). Les intervalles de confiance de reproductibilité déterminés lors des comparaisons interlaboratoires (CIL) sur le banc d'essais de l'INERIS conduisent à des résultats médiocres (proche de 60% à 50 mg/m <sup>3</sup> ).																																																	
<p style="text-align: center;">Intervalle de confiance de reproductibilité pour NH<sub>3</sub></p> <table border="1"> <caption>Données estimées du graphique</caption> <thead> <tr> <th>Concentration (mg/m<sup>3</sup>)</th> <th>ICr relatif (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>5</td><td>150</td></tr> <tr><td>5</td><td>140</td></tr> <tr><td>5</td><td>130</td></tr> <tr><td>5</td><td>120</td></tr> <tr><td>5</td><td>110</td></tr> <tr><td>5</td><td>100</td></tr> <tr><td>5</td><td>90</td></tr> <tr><td>5</td><td>80</td></tr> <tr><td>10</td><td>120</td></tr> <tr><td>10</td><td>110</td></tr> <tr><td>10</td><td>100</td></tr> <tr><td>10</td><td>90</td></tr> <tr><td>10</td><td>80</td></tr> <tr><td>15</td><td>100</td></tr> <tr><td>15</td><td>90</td></tr> <tr><td>20</td><td>80</td></tr> <tr><td>25</td><td>75</td></tr> <tr><td>30</td><td>70</td></tr> <tr><td>35</td><td>65</td></tr> </tbody> </table>										Concentration (mg/m <sup>3</sup> )	ICr relatif (%)	5	150	5	140	5	130	5	120	5	110	5	100	5	90	5	80	10	120	10	110	10	100	10	90	10	80	15	100	15	90	20	80	25	75	30	70	35	65
Concentration (mg/m <sup>3</sup> )	ICr relatif (%)																																																
5	150																																																
5	140																																																
5	130																																																
5	120																																																
5	110																																																
5	100																																																
5	90																																																
5	80																																																
10	120																																																
10	110																																																
10	100																																																
10	90																																																
10	80																																																
15	100																																																
15	90																																																
20	80																																																
25	75																																																
30	70																																																
35	65																																																
Absorption du rayonnement infrarouge				maturité	*****	auto surveillance	*****	incertitude	*****																																								
Principes				Points forts			Points sensibles																																										
Les molécules hétéroatomiques absorbent dans le domaine IR à des longueurs d'ondes précises. L'absorbance est proportionnelle au chemin optique et à la concentration en gaz.				<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyseur multigaz</li> <li>Peu coûteux</li> <li>Maintenance facile</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Pas totalement spécifique</li> <li>interférence de la vapeur d'eau</li> </ul>																																										
Quelques appareils Certifiés																																																	
SICK MAIHAK GmbH : MCS 100E HW Multi-Component Analyser Prélèvement et conditionnement: extractif, ligne chauffée, Gamme :0-20 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude :12,4%, LQ=0,54 mg/m <sup>3</sup>																																																	

<b>FTIR</b>				maturité	****	auto surveillance	*****	incertitude	*****
<b>Principes</b>			<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>			
Un rayonnement infrarouge (IR) est divisé en 2 faisceaux de même énergie réfléchis sur un miroir fixe et mobile et se recombinaient sur le diviseur créant alors des interférences constructives ou destructives. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme traité par transformée de Fourier			<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût compétitif</li> <li>- permet de mesurer simultanément de nombreux composés classiques en balayant un domaine spectral très conséquent en quelques secondes : NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, HF, CH<sub>4</sub>, COT, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, etc.</li> <li>- permet de mesurer de nombreux COV spécifiques</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coût important pour une bibliothèque étendue</li> <li>• Connaissance nécessaire des composés présents pour des matrices non standard afin d'adapter les configurations pour rester spécifique.</li> </ul>			
<b>Quelques appareils Certifiés</b>									
	<b>ABB Automation GmbH</b> : Advance CEMAS FTIR – NT (ACF-NT) Prélèvement et conditionnement : extractif, sonde de prélèvement avec filtre, ligne chauffée Gamme : 0- 15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 12,5%, LQ=1,7 mg/m <sup>3</sup>								
	<b>Environnement SA</b> : MIR-FT Multi-gas Analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, ligne chauffée, séchage du gaz Gamme : 0- 15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude 6,7 %, LQ=0,6 mg/m <sup>3</sup>								
	<b>SICK MAIHAK GmbH</b> : MCS 100 FT Multi-Component Analyser Prélèvement et conditionnement: extractif, sonde de prélèvement chauffée, ligne chauffée Gamme :0- 10 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 6.4%, LQ=0,23 mg/m <sup>3</sup>								
	<b>Gasmet Technologies OY</b> : GASMET Multi gas analyser CX 4000 , DX4000 & EN4000 Multi-gas analyser Prélèvement et conditionnement : extractif, dilution, ligne chauffée Gamme : 0- 15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 6,7 %, LQ=0,6 mg/m <sup>3</sup>								
<b>Tunable diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) prélèvement extractif ou in situ</b>									
				maturité	***	auto surveillance	*****	incertitude	*****
<b>Principes</b>			<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>			
Un faisceau laser est émis à travers le flux à mesurer vers un réflecteur. Celui-ci envoie le faisceau vers un capteur. Le signal électrique en résultant est alors envoyé à l'unité centrale de traitement et analysé pour rapporter l'information de concentration en gaz.			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absence d'interférence</li> <li>• Montage in situ ou extractif</li> <li>• Tolère des milieux très pollués</li> <li>• Temps de réponse</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prix d'achat élevé (env 10 k€) par composé</li> <li>• Equipement extractif pour faibles concentrations</li> </ul>			
<b>Quelques appareils Certifiés</b>									
	<b>NEO Monitors AS</b> : LaserGas II Monitor Prélèvement et conditionnement : in situ Gamme : 0- 10 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 5,6%, LQ=0,1 mg/m <sup>3</sup>								
<b>DOAS (UV- visible)</b>									
				maturité	****	auto surveillance	*****	incertitude	*****
<b>Principes</b>			<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>			
Cette technique utilise les propriétés de certaines espèces chimiques à absorber une partie du rayonnement lumineux dans le proche ultraviolet et le visible. Par ailleurs, ces molécules se caractérisent également par des structures d'absorption résolues distinguables de l'absorption continue du milieu. longueurs d'onde où les composés recherchés ont un pic d'absorption distincte et les longueurs d'onde Situées de part et d'autres de ces pics.			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Système multigaz (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CHO<sub>2</sub>, BTEX, etc.)</li> <li>• Pas de traitement des gaz</li> <li>• Aucune interférence notable n'entache la détermination de SO<sub>2</sub></li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>- Calibrage de l'AMS</li> <li>- Propreté des optiques</li> <li>- Conditions de température non optimales et stabilisées, ce qui peut conduire à des dérives du signal.</li> </ul>			

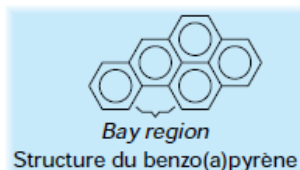
Fiche n° 12 COMPOSE : Poussières (TSP)						
Propriétés physico-chimiques						
Etat ordinaire	particules solides					
Numéro CAS :						
Point de fusion :-						
Point d'ébullition :						
Solubilité dans l'eau:						
Caractéristique mesurée : Concentration en poussières totale						
Valeur limite d'émission journalière : 10 mg/m <sup>3</sup>						
Méthodes utilisables						
Méthode de référence : NF EN 13284-1 et NF X 44-052	maturité	*****	auto surveillance	*	incertitude	**
Principes	Points forts			Points sensibles		
<ul style="list-style-type: none"> <li>Prélèvement d'un échantillon gazeux en plusieurs points de la section de mesure à un débit contrôlé et isocinétique</li> <li>Capture de la poussière sur filtre plan pesées du filtre avant / après prélèvement, et des dépôts dans la sonde</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Possibilité de collecter une quantité suffisante en augmentant la durée de prélèvement</li> <li>Méthode de référence</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Précautions particulières pour faibles concentrations (cf. EN 13284-1)</li> <li>Sa mise en œuvre nécessite une solide expérience pratique</li> <li>Limite de quantification voisine de 8 mg/m<sup>3</sup> pour 1 heure de prélèvement</li> <li>Incertitude de mesurage conséquente (110 % à 27 mg/m<sup>3</sup> et 75% à 71 mg/m<sup>3</sup> lors des essais de validation)</li> </ul>		
Optique par transmission/Opacimétrie	maturité	*****	auto surveillance	***	incertitude	***
Principes	Points forts			Points sensibles		
Mesurage de l'atténuation d'un faisceau lumineux qui traverse le gaz chargé en poussières.	Coûts d'achat et de maintenance raisonnables			<ul style="list-style-type: none"> <li>Sensible aux caractéristiques physiques des particules</li> <li>Entretien : optiques, alignement</li> <li>Limite de quantification supérieure à 3 mg/m<sup>3</sup></li> </ul>		
Quelques appareils Certifiés						
	<b>SICK Maihak GmbH: DUSTHUNTER T200</b> Prélèvement et conditionnement : in situ gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude: 8,4%, LQ= 1,5 mg/m <sup>3</sup>					
	<b>SICK Maihak GmbH: DUSTHUNTER T100</b> Prélèvement et conditionnement : in situ gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude: 6%, LQ=0,15 mg/m <sup>3</sup>					
	<b>SICK Maihak GmbH: DUSTHUNTER SF100</b> Prélèvement et conditionnement : in situ gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude: 7,0%, LQ=1,35 mg/m <sup>3</sup>					
	<b>DURAG GmbH: D-R 290 Opacity and Dust Concentration Monitor</b> Prélèvement et conditionnement : in situ gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 5,2% à 10 mg/m <sup>3</sup> , LQ proche de 0					
Optique par diffusion	maturité	*****	auto surveillance	***	incertitude	***
Principes	Points forts			Points sensibles		
Mesurage de la réflexion d'un faisceau lumineux incident sur les poussières présentes dans le gaz.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Coûts d'achat et de maintenance raisonnables</li> <li>Limite de quantification 0,03mg/m<sup>3</sup> pour la rétrodiffusion et 0,6 mg/m<sup>3</sup> pour la diffusion avant (ces données ne sont pas atteintes par tous les fabricants)</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Sensible aux caractéristiques physiques des particules</li> <li>Nécessité d'entretenir les optiques</li> <li>Ne convient pas aux fortes concentrations et vésicules</li> </ul>		



Quelques appareils Certifiés						
<b>SICK Maihak GmbH: DUSTHUNTER SP100</b> Prélèvement et conditionnement : in situ gamme : 0-18 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 3,9% à 10 mg/m <sup>3</sup> , LQ=0,05 mg/m <sup>3</sup>						
<b>PCME Limited : PCME QAL 181 Particulate Monitor and Sensor</b> Prélèvement et conditionnement : in situ gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 6,1% , LQ =0,2 mg/m <sup>3</sup>						
<b>SICK Maihak GmbH: DUSTHUNTER SB100</b> Prélèvement et conditionnement : in situ gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude: 5,3% pour 10 mg/m <sup>3</sup> ; LQ=0,6 mg/m <sup>3</sup>						
<b>Sonde β</b>						
	maturité	****	auto surveillance	***	incertitude	***
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>		
Mesurage de l'absorption d'un rayonnement β par la masse de poussières prélevée sur un filtre	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesurage massique indépendant des caractéristiques des poussières (couleur, forme et granulométrie des particules).</li> <li>Méthode de mesurage massique normalisée (NF X43-017)</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesurage en 1 point du conduit (doit être représentatif)</li> <li>Précautions :               <ul style="list-style-type: none"> <li>dépôt dans la canne</li> <li>chauffage</li> </ul> </li> <li>La limite de quantification est fonction de la surface du filtre, du temps de comptage, du volume prélevé</li> </ul>		
<b>Pas d'appareils certifiés</b>						
<b>Sonde triboélectrique</b>						
	maturité	***	auto surveillance	****	incertitude	***
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>			<b>Points sensibles</b>		
Mesurage de la charge électrostatique transférée à une sonde lors des chocs des particules sur la sonde ou de leur passage à proximité de la sonde.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Coûts d'achat et de maintenance réduits</li> <li>Robustesse</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Ne peut être utilisé derrière un électrofiltre</li> <li>Manque de précision pour les faibles concentrations</li> <li>Ne convient pas pour gaz avec vésicules et particules &lt; 0,3 μm</li> </ul>		
<b>Quelques appareils Certifiés</b>						
<b>PCME Limited QAL 991 Particulate Monitor and Sensor</b> Prélèvement et conditionnement : in situ gamme : 0-15 mg/m <sup>3</sup> , Incertitude : 3,4% ; LQ proche de 0						

## Fiche n° 13 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les HAP sont des composés gazeux ou particulaires présentant de 3 à 10 cycles aromatiques, accolés les uns aux autres, à l'exception du naphthalène qui ne comporte que deux cycles et qui possède des propriétés particulières.



**Méthode manuelle de référence NF EN 1911**

maturité

\*\*\*\*

auto surveillance

\*

incertitude

\*\*

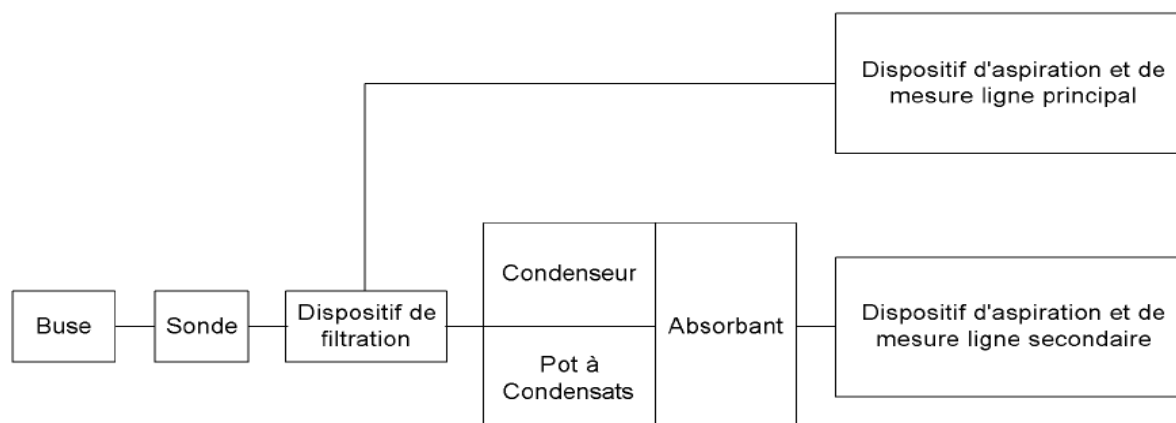
### PRELEVEMENT DES HAP

L'échantillon est prélevé de manière isocinétique ; la fraction particulaire est collectée sur un filtre plan dont le matériau doit être choisi en fonction de la température et de la nature physico-chimique des gaz échantillonnés ; la fraction gazeuse est piégée par condensation et par adsorption sur résine XAD2 ou toute autre résine dont l'équivalence de l'efficacité a pu être démontrée.

Les échantillons liquides et solides prélevés sont rapportés en laboratoire et font l'objet d'une extraction/préparation permettant une analyse par chromatographie en phase gazeuse ou chromatographie en phase liquide haute performance.

Le respect du critère d'efficacité de piégeage dans la résine fait que, selon le débit isocinétique qui doit être prélevé un prélèvement en conformité avec la NF EN 13284-1. avec ou sans division de débit peut être mis en œuvre.

### Extraction des HAP



Les HAP sont extraits du filtre à l'aide d'un mélange de solvants organiques. De très nombreux mélanges ont été testés, mais il semble que les mélanges à base de cyclohexane et de dichlorométhane soient les plus efficaces.

L'extraction s'effectue soit au soxhlet, soit à la cuve à ultrasons. Il n'existe aucune preuve définitive de la meilleure efficacité de l'une ou l'autre méthode. En fait, on obtient de bons résultats dans les deux cas si l'on observe un protocole très précis et très répétable.

### ANALYSE DES HAP

Les composés organiques sont généralement extraits au soxhlet ou aux ultrasons, en utilisant une grande variété de solvants tels que l'acétone, le benzène, le toluène, l'acétonitrile, le dichlorométhane ou des mélanges de solvants, avec des temps d'extraction variables suivant les auteurs.

L'évaporation du solvant est un point délicat, car il est possible d'entraîner les composés à étudier avec le solvant. Elle est effectuée généralement à l'aide d'un évaporateur rotatif et d'un faible débit d'azote.

Le choix de la technique dépend bien entendu des objectifs à atteindre ainsi que du type de composé à étudier.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques peuvent être analysés par chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP) ou par chromatographie en phase gazeuse (CG/SM selon la norme NF 43329).

Après mise en solution, les extraits organiques obtenus au cours des différentes étapes du protocole peuvent être conservés à une température " à 5 °C et à l'abri de la lumière. Le délai maximal est de 15 jours entre la mise en solution et l'analyse chromatographique sauf en cas de stockage au congélateur.

La limite de quantification de la méthode dépend du composé et de la technique analytique. Une limite de quantification de 0,3 µg/m<sup>3</sup> peut être atteinte avec le BaP avec un prélèvement d'une heure.

<b>Photoionisation</b>	maturité	***	auto surveillance	*****	incertitude	***
------------------------	----------	-----	-------------------	-------	-------------	-----

Il est aussi possible d'analyser en continu la concentration totale en HAP par **photoionisation**. Cette méthode est mise en œuvre par **EcoChem-PAS 2000**.

Une lampe émet dans l'ultraviolet pour ioniser les gaz ciblés, principe de photo-ionisation des gaz. Cette opération entraîne d'un flux de courant électrique proportionnel à la concentration du contaminant.

La technique possède quelques faiblesses : elle n'est pas spécifique et conduit à un indice global où les 8 composés sélectionnés par la norme de référence ne représentent qu'une petite fraction de l'indice.

## Fiche n° 14 Les Polychloro dibenzo dioxines et furanes (PCDD/PCDF)

Le terme de « dioxines » est un nom générique qui désigne deux grandes catégories de composés, les polychlorodibenzodioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF) qui appartiennent à la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques chlorés (HAPC). Il existe 210 molécules identifiées appartenant à la famille des « dioxines ». Seules 17 d'entre elles, les plus toxiques, sont habituellement étudiées. La 2,3,7,8 tétrachlorodibenzodioxine ou TCDD ou encore « dioxine Seveso » est la plus toxique. Actuellement au niveau international, les 17 molécules sont dosées simultanément avec d'autres substances organiques persistantes, les polychlorobiphényles (PCB).

Ces molécules sont très stables chimiquement, peu biodégradables. Elles ne sont détruites qu'à très haute température. Elles sont très solubles dans les graisses, et peu solubles dans l'eau. Elles présentent donc un potentiel important d'accumulation dans les sols, les sédiments et les tissus organiques. Ainsi, leur dispersion dans l'environnement a lieu essentiellement sous forme de particules et non sous forme gazeuse.

Toutes ces propriétés expliquent leur tendance à s'accumuler le long des chaînes alimentaires pour arriver finalement jusqu'à l'homme. On parle de bio-accumulation. (extrait doc INVS)

<b>Méthode manuelle de référence NF EN 1948</b>	maturité	****	auto surveillance	*	incertitude	**
---	----------	------	-------------------	---	-------------	----

La méthode de référence pour le mesurage de dioxines à l'émission de sources industrielles fait l'objet d'une norme européenne EN 1948, composée de plusieurs parties :

- EN 1948-1 : Prélèvement,
- EN 1948-2 : Extraction et purification
- EN 1948-3 : Analyse
- EN 1948-4 : Mesurage des Polychlorobenzènes (PCB).
- Une partie 5 en préparation définit les méthodes de mesurages de PCDD/PCDF sur des temps longs.

La méthode décrite dans cette norme est une méthode manuelle mise en œuvre ponctuellement sur une durée de 6 à 8 heures. Les arrêtés du 20/09/2002, relatifs aux installations d'incinération de déchets, fixent des valeurs limites à l'émission (VLE) de 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> pour les dioxines et font appel à cette norme afin de valider la conformité d'une installation aux VLE.

### Métrologie

Du fait des concentrations très faibles dans les émissions gazeuses, les dioxines, furanes et PCB sont difficiles à analyser. En effet, il convient ici d'approcher des niveaux compris entre le ng/m<sup>3</sup> et le pg/m<sup>3</sup>. Aussi, des techniques particulières d'échantillonnage, de préconcentration, de séparation, d'identification et de quantification seront mises en œuvre.

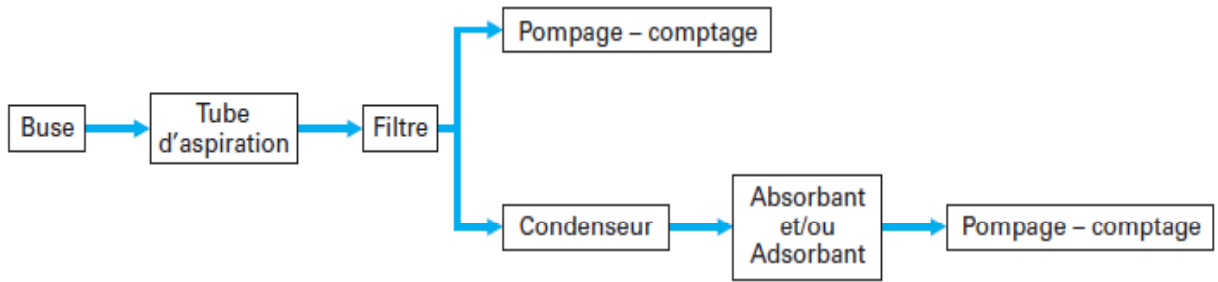
### Échantillonnage et préconcentration

Pour les émissions gazeuses, la méthodologie analytique comprend les étapes suivantes :

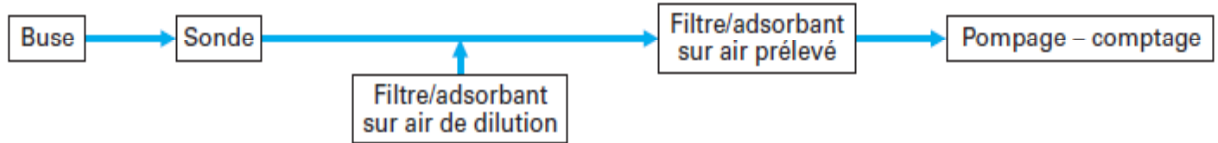
- prélèvement – préconcentration ;
- extraction ;
- purification.

Trois modes de prélèvement peuvent être mis en œuvre :

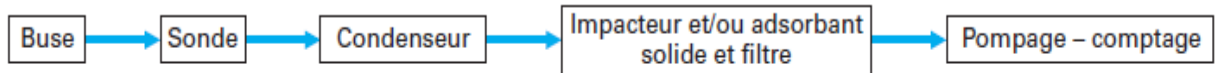
- la méthode avec filtre et condenseur ;
- la méthode avec dilution ;
- la méthode avec sonde refroidie.



(a) méthode par filtre et condenseur



(b) méthode par dilution



(c) méthode par sonde refroidie

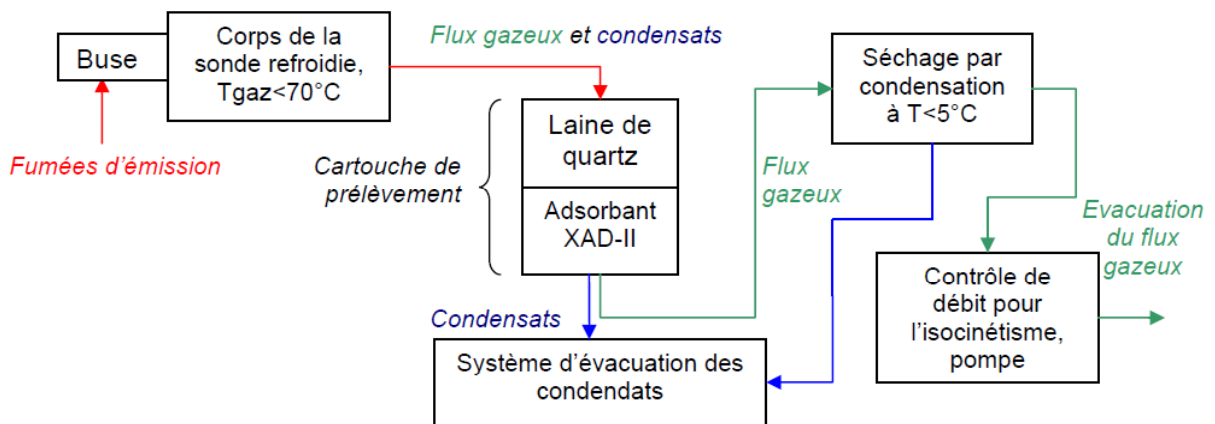
**Représentation schématique des méthodes de prélèvement de dioxines, furannes et PCB**

<b>Méthode semi automatique</b>	maturité	****	auto	***	incertitude	**
<b>NF EN 1948-5</b>			surveillance			

La méthode est globalement une automatisation simplifiée de la méthode de référence. Elle est mise en œuvre sur des périodes longues. Elle conduit à un résultat représentant la valeur moyenne sur la période de prélèvement. Elle ne permet donc pas un suivi fin des émissions.

**Quelques appareils de mesurage des dioxines en semi continu**

- **société Environnement SA.** Le système AMESA utilise la méthode de la sonde refroidie et est constitué d'une sonde de prélèvement, d'un coffret cartouche et d'une armoire de commande.

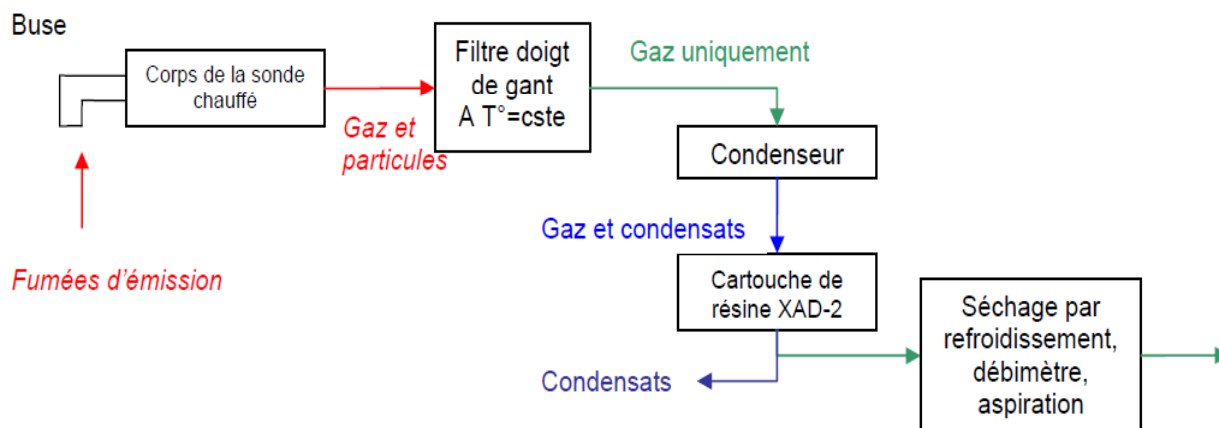


**Schéma de fonctionnement de l'AMESA**

L'AMESA dispose des deux certifications MCERTS (Monitoring CERTificate Scheme) et DAR (Deutscher Akkreditierungs Rat).

- **DECS** (Dioxin Emission Continuous Sampling) (produit par la société italienne TCR Tecora, distribué en France par Arelco). Utilise la méthode par filtre/condenseur modifiée.

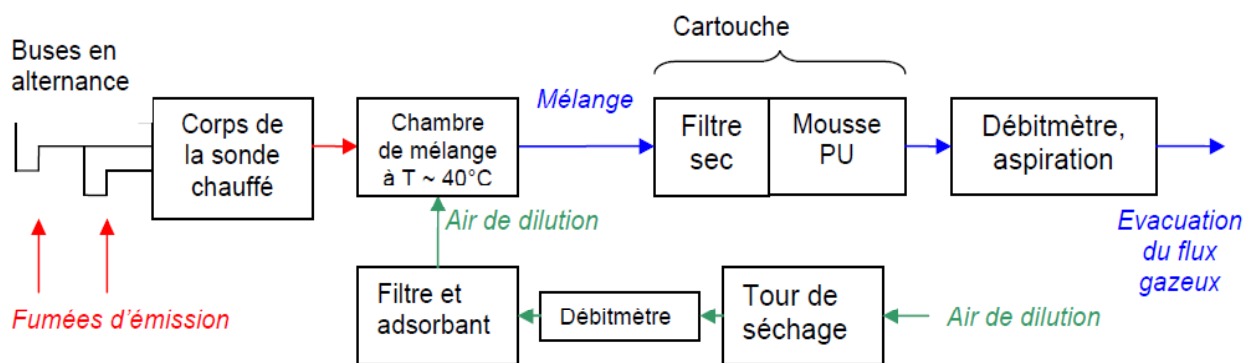
La sonde est fixée au centre du conduit. Les fumées sont tout d'abord filtrées, puis ensuite refroidies et condensées. L'ensemble du flux gaz/condensats passe ensuite dans la cartouche d'adsorbant XAD-2. Sont analysés la dite cartouche et le filtre. Les condensats sont évacués. L'appareil est certifié MCERTS



**Schéma de fonctionnement du DECS**

- **DMS** (Société Autrichien Dioxins Monitoring System GmbH) utilise la méthode de dilution.

Deux sondes fonctionnent en alternance : une centrale et une latérale. Les fumées sont maintenues au dessus du point de rosée par mélange avec un flux d'air de dilution. Elles passent au travers d'une cartouche filtre/bloc d'adsorbant PU. Aucun condensât n'est généré. L'appareil est certifié par le MCERTS (GB) et l'ETV EPA (Etats-Unis)



**Schéma de fonctionnement du DMS**

### Méthodes d'analyse

Comme ces composés sont à l'état de traces dans une matrice complexe, il est nécessaire de mettre en œuvre un protocole analytique particulièrement long et exigeant qui comprend successivement les étapes suivantes :

- une étape d'extraction par un solvant suivie d'une purification de l'extrait :
  - **L'extraction** (exemple : toluène) peut se réaliser au soxhlet en présence d'une quantité connue de congénères marqués au <sup>13</sup>C, ce qui permet de calculer le taux de réapparition de chaque dioxine.
  - **La purification** de l'extrait est une étape importante ; elle a pour but de séparer les PCDD et PCDF des autres familles de contaminants (polychlorobiphényles ; pesticides chlorés...) qui risquent d'interférer au cours de l'analyse instrumentale. La purification est réalisée à l'aide de supports chromatographiques qui ont des propriétés complémentaires : silice, silice modifiée acide et basique, alumine, charbon actif...

- Après concentration, l'analyse de l'extrait est effectuée par **couplage chromatographie en phase gazeuse haute résolution - spectrométrie de masse haute résolution**. La colonne chromatographique est choisie pour satisfaire à des séparations en haute résolution : longueur de 50 à 60 m ; diamètre interne de 0,25 mm. Plusieurs types de phases apolaires ou polaires sont envisageables.

**Plage des limites de quantification LQ pour des congénères individuels relevées par des laboratoires d'analyses au cours des mesurages de validation de la norme EN 1948**

Congénère	pg/m <sup>3</sup>
2,3,7,8-TCDD	1,33 à 1,66
1,2,3,7,8-PeCDD	1,0 à 2,33
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,0 à 9,33
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,66 à 9,33
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3,33 à 9,33
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,66 à 20,7
OCDD	0,33 à 29,3
2,3,7,8-TCDF	1,33 à 1,66
1,2,3,7,8-PeCDF	1,0 à 2,66
2,3,4,7,8-PeCDF	1,0 à 2,66
1,2,3,4,7,8-HxCDF	3,33 à 10,7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,66 à 10,7
1,2,3,7,8,9-HxCDF	3,3 à 10,7
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,3 à 10,7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,33 à 24
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,66 à 24
OCDF	1,33 à 21,3

## Fiche n° 15 Les COV spécifiques

### Choix des composés à mesurer

Il est possible de prélever avec un nombre de techniques raisonnable, de façon exhaustive, à un coût acceptable par l'exploitant, compte tenu de la diversité des techniques ou supports de prélèvement à mettre en œuvre. Avant chaque campagne de mesurages des émissions de COV spécifiques, il est donc important d'étudier avec attention le procédé faisant l'objet de l'étude, afin de définir quelles substances sont susceptibles d'être présentes dans l'effluent rejeté. Cette étude préalable (identification des rejets par analyse par spectrométrie de masse, fraction volatile des matières premières...), à valider avec l'exploitant, permet non seulement de simplifier l'intervention en réduisant le nombre de prélèvements et d'analyses à réaliser, mais aussi de diminuer considérablement son coût.

#### Si le procédé ne comporte pas de réaction chimique

Il ne faut alors tenir compte que des matières premières introduites dont la pression de vapeur est supérieure ou égale à 0,01 kPa à 20°C ou à la température de rejet des émissions étudiées (voir définition des COV)

#### Si le procédé est basé sur des réactions chimiques simples et connues :

Les COV à étudier comprennent des matières premières classées comme telles ainsi que des produits formés dont la pression de vapeur est supérieure ou égale à 0,01 kPa à 20°C ou à la température de rejet des émissions étudiées

#### Si le procédé fait intervenir des réactions chimiques complexes

Il convient alors de balayer la liste des COV cités dans l'arrêté du 02 février 1998 et :

- d'appliquer le principe de conservation de la matière de Lavoisier (« rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme ») en éliminant les substances contenant des atomes qui ne participent pas à la composition des produits entrant dans le procédé (exemple : il est inutile de rechercher des composés chlorés si le procédé ne comporte pas de réactif, de solvant ou de combustible contenant l'élément chlore)
- d'estimer leur probabilité de présence dans l'effluent (est-il possible d'obtenir ce produit à partir des réactifs utilisés ?)
- de comparer leurs températures d'ébullition à la température de rejet de l'installation étudiée. (cf. 6.3 du FD X 43-319).

### Méthodes de prélèvement et d'analyse

Les méthodes de prélèvement et d'analyse sont choisies non seulement en fonction de la nature des substances à doser mais aussi en fonction des contraintes liées au site et de certaines caractéristiques de l'effluent telles que :

- L'humidité
- La température
- Le pH
- Les teneurs attendues
- La présence de particules
- La présence d'interférents

Il est possible de distinguer deux types de mesurages :

- Les mesurages instrumentaux (mesurages directs), qui sont le plus souvent utilisés dans le cadre d'action d'autosurveillance d'émission de COV spécifiques. Ces mesurages font appel à des techniques telles que l'infra-rouge (analyseurs FTIR) ou la chromatographie gazeuse couplée soit à un détecteur à photoionisation (CG/PID), soit à un spectromètre de masse (CG/SM).
- Les mesurages manuels, qui sont utilisés dans le cadre de contrôles ponctuels. Les principales techniques de prélèvement sont le prélèvement et le piégeage soit par absorption (ex : prélèvement par barbotage), soit par adsorption (ex : prélèvement sur tube). Il est également possible de réaliser des prélèvements en sac, en canister ou en ampoule. Les prélèvements sont suivis d'analyses en différé le plus souvent réalisées par HPLC ou par CG / couplés à des détecteurs adaptés. Lorsque le prélèvement est réalisé sur support solide, le polluant est préalablement extrait de son support soit par désorption au moyen de solvants soit par thermodésorption.



## Mesurages manuels

### Généralités

Les techniques les plus répandues pour le mesurage manuel des COV spécifiques sont :

- **Le barbotage** qui consiste à piéger les composés gazeux par un phénomène physique d'absorption dans une phase liquide puis, éventuellement, à effectuer une réaction chimique pour transformer le mesurande en un produit plus stable et moins volatil (cas des aldéhydes). Pour plus de détail on se reportera au § 7.2 et 7.5 à 7.9 du FD X 43-139.
- **Le piégeage sur support solide.** Cette technique de préconcentration est la plus utilisée. Elle permet de piéger les composés sur un support solide, par réaction chimique ou par adsorption. Ce terme désigne les phénomènes de transport, de transfert dans la porosité et d'interactions avec le solide. Pour plus de détail on se reportera au § 7.3 et 7.5 à 7.9 du FD X 43-139.

Le prélèvement en sac, en canister ou en ampoule nécessite une analyse rapide (moins de 48h). Pour plus de détail on se reportera au § 7.4 et 7.5 à 7.9 du FD X 43-139.

Les conditions d'échantillonnage applicables au mesurage des COV spécifiques sont les suivantes :

- Les composants organiques doivent être absorbables ou adsorbables sur le support retenu ;
- Il convient d'éliminer les matières particulaires susceptibles de perturber le mesurage ;
- Il convient d'empêcher la condensation d'eau, si un prélèvement sur support solide ou en canister est utilisé.

Le système d'échantillonnage doit être conçu de manière à prendre en compte les caractéristiques de l'effluent gazeux :

- Il doit être constitué d'un matériau chimiquement, et physiquement, inerte par rapport aux constituants de l'effluent gazeux. Le verre, le PTFE et le fluorure de polypropylène ou tout autre matériau pour lequel il a été montré qu'il n'absorbe pas ou ne réagit pas avec les composants présents dans le gaz prélevé à la température considérée, sont des matériaux adaptés.
- La ligne d'échantillonnage doit être aussi courte que possible ;
- La ligne d'échantillonnage doit être munie d'un dispositif de filtration en amont (filtration dans le conduit) ou en aval (filtration hors du conduit) de la sonde, afin de piéger les particules ;
- Dans le cas d'un échantillonnage sur support solide, il doit être conçu de manière à empêcher la condensation d'obstruer le tube. Les phénomènes de condensation doivent également être évités lors de piégeage en sac, en canister ou en ampoule. En cas de présence d'effluents gazeux fortement humides, il est recommandé d'utiliser un système d'échantillonnage à dilution sous réserve que la limite de quantification de la méthode envisagée le permette. Sinon il convient de sélectionner une autre méthode plus adaptée.

## Mesurages automatiques

Sont présentés ci-après quelques techniques automatiques testées récemment par l'INERIS.

### Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La technique est décrite au §7.4.3.3. Une étude bibliographique concernant l'utilisation du FTIR pour les mesures à l'émission a montré qu'à ce jour, ne fait apparaître que l'étude menée par l'INERIS.

### μGC/TCD/MS

Cet appareil est composé d'une pompe primaire et de deux systèmes :

- Une unité chromatographique regroupant deux modules chromatographiques équipés chacun d'un micro-injecteur, d'une colonne capillaire analytique et d'un détecteur à conductibilité thermique (catharomètre)
- Un spectromètre de masse quadripolaire équipé d'une pompe turbomoléculaire



*Couplage micro-GC/TCD/MS*

Pour fonctionner, le  $\mu$ GC/TCD/MS doit être raccordé à une bouteille d'hélium, qui sert de gaz vecteur. L'appareil testé est équipé d'un micro-thermodésorbeur ( $\mu$ TD) permettant une préconcentration de l'échantillon avant injection dans le chromatographe.

L'ensemble de l'appareillage est conçu pour effectuer un suivi semi-continu (cycles de 10 à 20 min) des émissions de COV de façon spécifique.

#### Les colonnes chromatographiques

Le  $\mu$ GC utilisé lors de cette étude est équipé des deux colonnes capillaires suivantes :

- Une colonne OV1 : colonne chromatographique apolaire dont la phase stationnaire est composée de polydiméthylsiloxane (longueur = 14 m ; diamètre interne = 0,15 mm).
- Une colonne Stabilwax : colonne chromatographique polaire dont la phase stationnaire est composée de polyéthylène glycol (longueur = 10 m ; diamètre interne = 0,25 mm).

#### Le détecteur à conductibilité thermique

Il est formé d'un catharomètre composé de 2 thermistors (= filaments chauffés) dont l'un est balayé par le gaz vecteur seul et l'autre par le gaz en sortie de colonne chromatographique. Lorsqu'un courant gazeux passe sur les filaments, ils sont refroidis en fonction de la température, du débit et de la composition chimique du gaz. La température et le débit sont les mêmes pour le gaz arrivant sur les 2 filaments mais la présence d'un composé en sortie de colonne modifie la nature du gaz qui refroidit alors moins le 2<sup>ème</sup> filament. Il en résulte une variation de résistance proportionnelle à la concentration du composé.

Ce détecteur est universel et non destructif (l'échantillon n'est pas détruit ou modifié après analyse)

L'association d'une colonne chromatographique et d'un catharomètre permet ainsi de réaliser des quantifications à condition d'avoir préalablement identifié la nature des composés séparés par la colonne. Dans le cas du couplage  $\mu$ GC/MS, cette étape d'identification est réalisée grâce au spectromètre de masse quadripolaire permettant ainsi l'analyse qualitative et quantitative de mélanges gazeux complexes.

#### Le spectromètre de masse

Le spectromètre de masse utilisé est composé :

- d'un système d'injection des gaz récupérés en sortie d'une des deux colonnes chromatographiques ;
- d'une source permettant d'ioniser les molécules de cet échantillon ;
- d'un quadripôle (analyseur de masse) pour séparer les différents ions en fonction de leur rapport  $m/z$  ;
- et d'un détecteur pour compter ces ions.

Son principe réside dans la détection et l'identification en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ). Le soluté est injecté dans une source où le bombardement d'un faisceau d'électrons arrache des électrons aux molécules, ce qui a pour effet de les ioniser et de les fragmenter. Ces molécules sont envoyées dans un quadripôle qui trie en fonction de leur masse respective les ions et fragments formés. Par la suite, ces ions et fragments sont détectés par un multiplicateur d'électrons. Le spectromètre de masse est couplé à l'une des deux colonnes équipant le module chromatographique. Le choix de la colonne se fera en fonction de leur affinité avec les composés à analyser.

### Principe d'une analyse

L'échantillon est prélevé à partir d'une entrée commune aux deux modules  $\mu$ GC puis injecté dans chaque colonne capillaire pour subir deux séparations différentes. Il est nécessaire de régler la température des injecteurs qui ne peut pas dépasser 90°C. On notera que ce maximum est faible au regard des températures programmables sur un chromatographe de laboratoire et de celles atteintes par certains effluents industriels. Entre les injecteurs et les colonnes, l'échantillon traverse deux interfaces dont la température est réglable. Durant la séparation, le chauffage de la colonne est isotherme (jusqu'à 180°C) ; il n'y a donc qu'un paramètre de température à régler. L'échantillon est ensuite envoyé dans le détecteur à conductibilité thermique qui ne détruit pas l'échantillon et permet l'utilisation d'un second détecteur : le spectromètre de masse.

L'analyse donnera trois chromatogrammes dont deux sont issus du catharomètre (un pour chaque colonne) et un du spectromètre de masse couplé à une seule colonne. Pour cette étape, il sera nécessaire de choisir la colonne la mieux adaptée à chaque substance.

### Le pré-concentrateur

L'ajout d'un module de pré-concentration permet d'abaisser la limite de détection du couplage en utilisant le principe d'accumulation. En effet ce module est composé :

- D'une cartouche garnie d'un matériau adsorbant thermodésorbable
- D'un thermodésorbeur
- D'une ligne de transfert reliant le module au  $\mu$ GC

Un volume d'air connu transite au contact d'un matériau adsorbant qui fixe les Composés Organiques Volatils. Ces composés sont ensuite remis en phase vapeur au moyen d'une thermodésorption qui précède l'analyse.

Un cycle complet comportant la phase d'accumulation suivie de la thermodésorption, puis injection et enfin analyse, requiert de 10 à 15 minutes environ.

Note : Le module de pré-concentration n'a pas fait l'objet de tests dans le cadre de l'étude présentée dans ce rapport.

### **Conclusion**

Points forts et sensibles des méthodes :

D'une manière générale, le  $\mu$ GC-MS n'a pas fait défaut dans son domaine de prédilection, puisqu'il permet une séparation et ainsi une bonne identification des composés organiques. Sur site, sa sensibilité a permis de visualiser des composés à l'état de traces tels que les impuretés de certains solvants. En revanche, lors des essais réalisés sur le pilote INERIS, l'exercice de quantification se révèle délicat, ce qui pousse à exploiter les résultats quantitatifs avec la plus grande prudence. En effet ce détecteur dérive facilement et sa dérive n'est ni linéaire ni modélisable.

Le  $\mu$ GC-TCD permet également de séparer les composés. Utilisé seul ce détecteur ne permet pas l'identification des substances analysées, aussi, sur l'appareil testé est-il associé au spectromètre de masse qui assure cette fonction. Ce couplage possède ainsi, la capacité de réaliser une quantification affranchie de tout doute sur la nature de la substance analysée. Ce détecteur universel s'est révélé stable dans le temps et cette étude a montré ses performances en matière de quantification.

L'analyseur FTIR se révèle particulièrement intéressant pour suivre les émissions gazeuses en continu car sa fréquence d'acquisition permet de tracer l'évolution des COV aussi rapidement qu'un analyseur FID permettant le suivi des concentrations en COV totaux. Ce détecteur n'est en revanche pas adapté à l'identification de composés dans une matrice gazeuse inconnue, même si l'analyse infrarouge peut confirmer la présence de familles de composés (alcools, cétones...) lorsque les concentrations sont supérieures aux seuils de détection de l'appareil. Contrairement à la chromatographie, les composés ne sont pas séparés avant d'être introduits dans le détecteur ce qui peut induire des interférences : (bandes d'absorption communes à plusieurs composés présents). Il est donc important d'identifier les interférents potentiels des composés que l'on souhaite analyser pour sélectionner les bandes d'absorption qui ne seront pas influencées par leur présence. Par ailleurs, cet analyseur permet le suivi continu et en simultané des composés organiques mais aussi inorganiques tels que l'eau, le CO, le CO<sub>2</sub>, le HCl...

Ce bilan met en évidence une bonne complémentarité de ces trois techniques d'analyse étudiées. Leurs capacités et les performances mises à jour par les essais menés laissent envisager une utilisation prometteuse pour des mesurages en continu à l'émission.

Cependant ces techniques restent difficilement accessibles à un large public et leur utilisation doit s'entourer de précautions sur :

la réalisation des prélèvements (gestion de l'humidité des effluents chauds, étude des interférents, choix des méthodes d'analyses ou des bandes d'absorption caractéristiques...) le contrôle qualité des essais (étalonnage, dérive, mise en place de techniques simultanées pour limiter les interférences...) mais aussi l'interprétation des données car ces trois techniques nécessitent une formation adaptée du personnel qui exploite les résultats.

La généralisation de ces techniques ne pourra être réalisée sans une réflexion sur des règles de bonnes pratiques d'étalonnage et d'analyse afin de limiter au maximum les nombreuses possibilités de dérives d'utilisation. Une harmonisation des pratiques permettrait entre autres d'offrir plus de clarté aux industriels mais aussi aux pouvoirs publics quant aux méthodes disponibles permettant un mesurage de COV spécifiques fiable.

Fiche n° 16 COMPOSE : Composés soufrés réduits (TRS)		
Propriétés physico-chimiques		
Etat ordinaire :	gaz	
Numéro CAS :	7783-06-4 (H <sub>2</sub> S)	
Point de fusion :		
Point d'ébullition :		
Solubilité dans l'eau :	oui	
Caractéristique mesurée :		
Valeur limite d'émission journalière :		
Méthodes utilisables		
Chromatographie en phase gazeuse		
Principes	Points forts	Points sensibles
Analyse directe par chromatographes de terrain (cf. exemples d'appareils du marché) ou après piégeage sur cartouche de charbon actif (méthode OSHA 6013 - gamme 1,4 à 22 mg/m <sup>3</sup> - incertitude 12% - interférence de SO <sub>2</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Justesse des mesures et sensibilité</li> <li>Utilisable pratiquement pour tous les composés soufrés</li> <li>Possibilité d'optimiser le mesurage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Rapidité</li> <li>Maintenance</li> <li>Contraintes étalonnage</li> </ul>
Quelques appareils non certifiés		
Chromatec group : TRS MEDOR ( M52022) mesure H <sub>2</sub> S, mercaptans et sulfures, H <sub>2</sub> S MEDOR (M51022) Pour le mesurage d'H <sub>2</sub> S en fortes concentrations dans les biogaz voir le SSM 6000 de PRONOVA (Allemagne) ou le GA 3000 de GEOTECH (Angleterre)		
Fluorescence UV		
Principes	Points forts	Points sensibles
Sous l'action d'un faisceau UV certaines molécules subissent des vibrations et/ou des transitions électroniques qui conduisent à des spectres d'absorption UV.	La vapeur d'eau et le CO <sub>2</sub> n'interfèrent pas dans l'UV, ce qui permet une meilleure spécificité pour le mesurage de SO <sub>2</sub> et NO.	Pas totalement spécifique,
Quelques non appareils certifiés		
Environnement S.A : AF22M		
Absorption du rayonnement infrarouge		
Principes	Points forts	Points sensibles
Les molécules hétéroatomiques absorbent en IR à des longueurs d'ondes précises. L'absorbance est proportionnelle au chemin optique et à la concentration en gaz.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyseur multigaz</li> <li>Peu coûteux</li> <li>Maintenance facile</li> </ul>	Les molécules sans moment dipolaire, par exemple N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , ne peuvent être analysées par cette technique.
Pas d'appareils certifiés		
Technique optique« Tunable diode Laser Absorption Spectroscopy » - prélèvement extractif ou in situ		
Principes	Points forts	Points sensibles
Un faisceau laser est émis à travers le flux à mesurer vers un réflecteur. Celui-ci envoie le faisceau vers un capteur. Le signal électrique en résultant est alors envoyé à l'unité centrale de traitement et analysé pour rapporter l'information de concentration en gaz.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Absence d'interférence</li> <li>Robustesse</li> <li>Maintenance minimale</li> <li>Temps de réponse</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Prix d'achat élevé (env 10 k€)</li> <li>Encombrement (nécessite souvent deux piquages)</li> <li>Équipement extractif aux faibles Concentrations</li> </ul>
Pas d'appareils certifiés car technologie récente		
AMETEK Process instruments : Models 5100/5100HD Process Gas Analyzers		

## 2. LES FICHES POLLUANTS LIQUIDES : PARAMETRES INDICIAIRES

### 2.1 Objectif des fiches

L'objectif de la fiche « paramètre indiciaire » est d'aider l'industriel à la sélection d'une méthode de mesurage adaptée à son objectif.

### 2.2 Réalisation des fiches

La fiche comprend :

- Une partie relative aux propriétés physico-chimiques du polluant qui mentionne également la valeur limite d'émission journalière, à savoir :
  - **Numéro CAS** : Le numéro CAS est attribué par le Chemical Abstracts Service à chaque substance chimique. Il permet une identification aisée d'une substance ou d'une structure moléculaire. Les paramètres indiciaires ne comportent pas de numéro CAS.
  - **Code SANDRE** : Le code SANDRE est un code permettant l'identification d'une substance ou d'un paramètre indiciaire dans le domaine de l'eau qui a vocation à être partagé au sein du système d'information sur l'eau (SIE).
  - **Point de fusion** : Le point de fusion représente la température pour laquelle un élément ou une substance chimique passe d'un état solide à un état liquide. Le point de fusion d'un paramètre indiciaire n'est pas définissable.
  - **Point d'ébullition** : Le point d'ébullition représente la température pour laquelle un élément ou une substance chimique passe d'un état liquide à un état gazeux. Le point d'ébullition d'un paramètre indiciaire n'est pas définissable.
  - **Caractéristique mesurée** : La caractéristique mesurée définit l'unité dans laquelle le résultat d'un mesurage d'un paramètre indiciaire doit être transmis aux autorités compétentes.
  - **VLE** : La VLE (ou Valeur Limite d'Emission) est une valeur numérique imposable réglementairement. Elle peut définir une concentration ou un flux limite d'une substance ou d'un paramètre indiciaire d'un rejet, dans notre cas un rejet aqueux en sortie d'usine d'incinération.
- Une partie concernant les méthodes utilisables qui comprend :
  - **Principe de mesurage** : Les techniques analytiques permettant le mesurage du paramètre indiciaire sont répertoriées dans cet onglet. Elles sont présentées selon un ordre défini : en premier lieu les techniques normalisées réglementaires puis en second temps, les techniques non normalisées.

Pour chaque technique, le principe est résumé. Un titre est attribué à chaque principe afin d'avoir connaissance rapidement et facilement de la méthodologie utilisée et d'assurer le lien avec les onglets caractéristiques des principes et applicabilité.

Pour chaque principe, les points forts, les points sensibles et le cas échéant la gamme de mesure sont présentés.
  - **Applicabilité** : Les principes des techniques décrits précédemment sont classés en fonction de la technique de prélèvement : in situ pour un mesurage direct dans l'effluent aqueux, avec un prélèvement extractif et une analyse en ligne, avec un prélèvement extractif et une analyse en laboratoire.

Les principaux fournisseurs, leur adresse internet et quelques exemples de références d'appareillage sont listés. Pour les fiches pH, conductivité électrique et turbidité, seuls les dispositifs certifiés par le mCERTS ont été présentés.

Un exemple d'appareillage par principe a été sélectionné. Le choix s'est porté selon le fait d'explorer un panel de fournisseurs le plus large possible et suivant les informations disponibles. Pour chaque exemple, les informations (points forts, points sensibles, étendue de la gamme de mesure, spécifications techniques du constructeur et le cas échéant, la LQ et la LD) ont été compilées.

Pour les fiches pH, conductivité électrique et turbidité, tous les appareillages certifiés par le mCERTS ont été sélectionnés. De plus, l'ensemble des informations (points forts, sensible, etc) a été renseigné.

- **Notation de chaque méthode** vis-à-vis des trois critères principaux de performance suivants (5 étoiles correspondent à la note maximale vis-à-vis du critère) :
  - o Maturité : méthode répandue, bien maîtrisée et ayant des performances adéquates (temps de réponse, maintenance, sensibilité, dérive...),
  - o Auto – surveillance : capacité à utiliser cette méthode en auto-surveillance soit en réalisant directement les mesurages en temps réel et en continu, soit après prélèvement extractif et mesurage au laboratoire de l'industriel et donc à réaliser le suivi et contrôle du process d'une part et être en mesure de quantifier de façon représentative les émissions durant toute l'année d'autre part,
  - o Incertitude : la qualité du mesurage sur tout le domaine de mesure.

## 2.3 Paramètres indiciaires

Le tableau ci-dessous présente les 16 paramètres concernés.

Paramètres	Mesurage <i>in situ</i>	Extractif avec mesurage en ligne	Numéro fiche
Conductivité*	X		P1
pH*	X		P2
COT	X	X	P3
DCO	X	X	P4
DBO	X	X	P5
MES	X	X	P6
Turbidité*	X		P7
Indice phénol		X	P8
Hydrocarbures totaux		X	P9
Cyanures totaux		X	P10
Cyanures libres		X	P11
$\Delta O_2$			P12
Chrome VI		X	P13
Azote global		X	P14
Phosphore total		X	P15
Fluorures		X	P16

# P1\_Conductivité électrique

## Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	Aucun, paramètre indiciaire
Code SANDRE	1303 <sup>[1]</sup>
Point de fusion	
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	
Caractéristique mesurée	mS/m ou mS/cm ou µS/cm
VLE	

## Principe de la mesure

### Principes

<b>Technique normalisée réglementaire : NF EN 27888 <sup>[2]</sup> et ISO 7888 (même principe)</b>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	*****	<b>Incertitude</b>	*****
--	-----------------	-------	--------------------------	-------	--------------------	-------

### Principe n°1 :

Détermination directe, à l'aide d'un instrument approprié, de la conductivité électrique de solutions aqueuses. Le mesurage de la conductivité électrique est réalisé soit avec :

- un instrument équipé d'une cellule de mesure de conductivité de type à écoulement ou à immersion constituée de deux ou plusieurs électrodes,
- un instrument équipé d'électrodes du type à induction.

La mesure se réalise à 25°C ± 0,1 °C. Dans le cas contraire, une correction/compensation de la température est réalisée.

Certains textes réglementaires demandent une correction de la conductivité à 20°C.

### Caractéristiques des principes

Principes	Points forts	Points sensibles	Gamme
Principe n° 1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Facilité d'emploi.</li> <li>• Faible coût.</li> <li>• Pas de qualification particulière requise.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La présence de matières en suspension grossières, de graisse ou d'huile peut souiller les électrodes.</li> <li>• Les interférences peuvent résulter d'une accumulation de bulles d'air sur les électrodes si l'échantillon est chauffé à 25°C.</li> <li>• Les mesures de conductivité inférieures à 1 mS/m sont influencées par le dioxyde de carbone et l'ammoniac de l'atmosphère (privilégier alors des appareils de type écoulement).</li> </ul>	



Applicabilité				
Techniques de prélèvement	Principe possible	Principaux fournisseurs	Adresse Internet	Exemples de références d'appareillage
Mesurage in situ	N°1	• OTT	• <a href="http://www.ottfrance.com">http://www.ottfrance.com</a>	• Hydrolab DS5, DS5X & MS5 (Série 5)
Prélèvement extractif- Mesurage en ligne				
Prélèvement extractif- Mesurage en laboratoire	N°1			
Caractéristiques des appareillages de terrain				
Principe n°1 <b>Hydrolab DS5, DS5X &amp; MS5 (Série 5)</b> (OTT)				
Points forts			Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Accrédité mCERTS <sup>[3]</sup>.</li> <li>• Facilité d'emploi.</li> <li>• Faible coût.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Capteurs conçus pour des environnements difficiles.</li> <li>• Conçu pour le déploiement à long terme (maintenance réduite)</li> <li>• <u>DS5X</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- système autonettoyant.</li> </ul> </li> <li>• <u>DS5 ET MS5</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Conviennent pour les mesures ponctuelles ou continues</li> </ul> </li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• La présence de matières en suspension grossières, de graisse ou d'huile peut souiller les électrodes.</li> <li>• Les interférences peuvent résulter d'une accumulation de bulles d'air sur les électrodes si l'effluent est à 25°C ± 0,1 °C.</li> <li>• Les mesures de conductivité inférieures à 1 mS/m sont influencées par le dioxyde de carbone et l'ammoniac de l'atmosphère.</li> </ul>	

Gamme certifiée par le mCERTS <sup>[4]</sup>	Spécifications techniques du mCERTS <sup>[3]</sup>	LD	LQ
<p style="text-align: center;">0 à 1 mS/cm 0 à 100 mS/cm</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse sur le terrain : 5 à 10 secondes.</li> <li>• Linéarité : 0,2 % sur le temps.</li> <li>• Erreur moyenne : 1%.</li> <li>• Répétabilité : 0,2 % sur le temps.</li> <li>• Température ambiante comprise entre -2°C et +30°C.</li> <li>• Température de l'échantillon comprise entre 5°C et 45°C.</li> </ul>	NC	NC
<p>[1] Code sandre Conductivité à 25°C  [2] NF EN 27888, Détermination de la conductivité électrique  [3] Certification disponible sur internet : <a href="http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC10018000.pdf">http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC10018000.pdf</a>  NC : non connu</p>			

## P2\_Potentiel en hydrogène (pH)

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	Aucun, paramètre indiciaire
Code SANDRE	1302
Point de fusion	
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	
Caractéristique mesurée	unité pH
VLE	Entre 5,5 et 8,5 <sup>[1]</sup>

### Principe de la mesure

#### Principes

<b>Technique normalisée réglementaire : NF T90-008 <sup>[2] [3]</sup> ou NF EN ISO 10523 <sup>[4]</sup></b>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	*****	<b>Incertitude</b>	*****
---	-----------------	-------	--------------------------	-------	--------------------	-------

**Principe n°1 : Mesure potentiométrique avec une électrode de verre**

La détermination de la valeur du pH est basée sur le mesurage de la différence de potentiel d'une cellule électrochimique à l'aide d'un pH-mètre approprié.

Caractéristiques des principes			
Principes	Points forts	Points sensibles	Gamme
Principe n° 1 (Potentiométrie électrode de verre)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Facilité d'emploi.</li> <li>• Faible coût.</li> <li>• Pas de qualification particulière requise.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Influence de la température.</li> <li>• Difficulté de mesurage pour des eaux entre 0 et +5°C.</li> <li>• Ecart de mesurage liés à des tensions supplémentaires dans l'électrode de pH possibles.</li> <li>• Vieillessement et sédimentations (dépôts) sur la membrane de l'électrode de mesure.</li> <li>• Interférence avec le contact électrique des sédimentations (dépôts) ou des précipitations sur ou dans le diaphragme.</li> <li>• Faire attention à une éventuelle précipitation au sein du diaphragme.</li> <li>• Des tensions de diffusion élevées peuvent se produire dans les eaux à faible conductivité. Les effets d'agitation et les effets de mémoire peuvent entraîner des écarts de mesurage.</li> <li>• La valeur du pH peut varier très facilement, dans les eaux à faible pouvoir tampon.</li> <li>• La libération de gaz à proximité de l'électrode de pH peut provoquer des interférences.</li> <li>• Des écarts de mesurage peuvent se produire dans les suspensions.</li> <li>• Des écarts de mesurage sont possibles lorsque les mesurages sont réalisés dans des eaux riches en dioxyde de carbone.</li> <li>• La valeur du pH dans de l'eau anaérobie contenant du Fe(II) et/ou du sulfure est également modifiée au contact de l'air.</li> <li>• Vérification et étalonnage avec ETM à 0,03 unité pH et des solutions étalons à 0,01 unité pH.</li> </ul>	<p><u>NF T 90-008</u> :</p> <p>pH entre 3 et 10 Température entre 0°C et 60°C</p> <p><u>NF EN ISO 10523</u> :</p> <p>pH entre 2 et 12 Force ionique inférieure à I = 0,3 mol/kg de solvant (conductivité : <math>\gamma(25^\circ\text{C}) &lt; 2\,000</math> mS/m) Température entre 0°C et 50°C</p>

## Applicabilité

Techniques de prélèvement	Principe possible	Fournisseurs certifiés	Adresse Internet	Références d'appareillage
Mesurage in situ	N°1 (Potentiométrie électrode de verre)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ATI</li> <li>• OTT</li> <li>• Rosemount Analytical</li>   <li>• YSI</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.analyticaltechnology.com">http://www.analyticaltechnology.com</a></li> <li>• <a href="http://www.ottfrance.com">http://www.ottfrance.com</a></li> <li>• <a href="http://www.emersonprocess.co.uk">http://www.emersonprocess.co.uk</a></li>   <li>• <a href="http://www.ysihydrodata.com">http://www.ysihydrodata.com</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Q45P/R</li> <li>• Hydrolab DS5, DS5X &amp; MS5 (Série 5)</li> <li>• Analyseur SoluComp II Model 1055 &amp; capteurs Model 399, 399VP &amp; 381+ Analyseur Model 54e &amp; capteurs Model 399, 399VP &amp; 381+ Transmetteur 5081 &amp; capteurs Model 399, 399VP &amp; 381+ Transmetteur SoluComp Model Xmt-P &amp; capteurs Model 399, 399VP &amp; 381+</li> <li>• Sonde 6600, 6600V2 &amp; 6600EDS avec moniteur 6500</li> <li>• Sonde 6820, 6820V2, 6920 &amp; 6920V2 avec moniteur 6500</li> <li>• Sonde 600 XL, 600XL V2, 600XLM, 600XLM V2 &amp; 600 OMS avec moniteur 6500</li> </ul>
Prélèvement extractif- Mesurage en ligne				
Prélèvement extractif- Mesurage en laboratoire	N°1 (Potentiométrie électrode de verre)			

Caractéristiques des appareillages de terrain			
Principe n° (1) Q45P/R (ATI)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Certifié mCERTS <sup>[5]</sup>.</li> <li>• Facilité d'emploi.</li> <li>• Faible coût.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Protection de l'électrode de mesure (cyanures, sulfures...).</li> <li>• Encrassement réduit de l'électrode (utilisation d'un pont salin).</li> <li>• Robuste, adapté aux effluents chargés.</li> <li>• Autonettoyage en option.</li> <li>• Alimentation sur secteur, sur batterie ou par un circuit interne.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Influence de la température.</li> <li>• La valeur du pH peut varier très facilement, dans les eaux à faible pouvoir tampon.</li> <li>• Le capteur ne doit pas être soumis à des pressions élevées.</li> </ul>	
Gamme certifiée par le mCERTS <sup>[5]</sup>	Spécifications techniques du mCERTS <sup>[5]</sup>	LD	LQ
pH de 2 à 12	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse sur le terrain : 10 à 20 secondes.</li> <li>• Erreur moyenne : &lt; 0,2 unité pH.</li> <li>• Linéarité : &lt; 0,1 unité pH.</li> <li>• Dérive : &lt; 0,1 unité pH.</li> <li>• Répétabilité : &lt; 0,1 unité pH.</li> <li>• Température ambiante : -20°C à 60°C</li> </ul>	NC	NC

Principe n° (1) Hydrolab DS5, DS5X & MS5 (Série 5) (OTT)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Certifié mCERTS <sup>[6]</sup>.</li> <li>• Facilité d'emploi.</li> <li>• Faible coût.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Fonctionnement automatique.</li> <li>• Fonctionnement sur batterie possible.</li> <li>• L'électrode de référence peut être facilement remplie indépendamment du capteur pH.</li> <li>• Conçu pour le déploiement à long terme (maintenance réduite)</li> <li>• <u>DS5X</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- système autonettoyant.</li> </ul> </li> <li>• <u>DS5 ET MS5</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Conviennent pour les mesures ponctuelles ou continues</li> </ul> </li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Influence de la température.</li> <li>• La valeur du pH peut varier très facilement, dans les eaux à faible pouvoir tampon.</li> <li>• Pas de remplacement du capteur pH lorsque l'électrode de référence est vide</li> </ul>	
Gamme certifiée par le mCERTS <sup>[6]</sup>	Spécifications techniques du mCERTS <sup>[6]</sup>	LD	LQ
pH de 2 à 12	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse sur le terrain : 10 à 20 secondes.</li> <li>• Erreur moyenne : 0,2 unité pH.</li> <li>• Linéarité : 0,1 unité pH.</li> <li>• Répétabilité : 0,1 unité pH.</li> <li>• Température ambiante : -2°C à 30°C</li> <li>• Température de l'échantillon comprise entre 5°C et 45°C.</li> </ul>	NC	NC

Principe n° (1) <b>Analyseur SoluComp II Model 1055 &amp; capteurs Model 399, 399VP &amp; 381</b> (Rousemount Analytical)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Certifié mCERTS <sup>[7]</sup>.</li> <li>• Facilité d'emploi.</li> <li>• Faible coût.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• <u>Analyseur SoluComp II Model 1055 :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système d'alarme intégré.</li> <li>- Deux mesures de paramètres en même temps.</li> <li>- Compensation automatique de la température.</li> </ul> </li> <li>• <u>Model 399 et 399VP :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Protection de l'électrode de mesure (cyanures, sulfures...).</li> <li>- Système robuste.</li> <li>- Système autonettoyant possible.</li> <li>- Pas de réapprovisionnement en électrolyte KCl.</li> </ul> </li> <li>• <u>Model 381+ :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système robuste.</li> <li>- Système autonettoyant possible.</li> </ul> </li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• La valeur du pH peut varier très facilement, dans les eaux à faible pouvoir tampon.</li> </ul>	
Gamme certifiée par le mCERTS <sup>[7]</sup>	Spécifications techniques du mCERTS <sup>[7]</sup>	LD	LQ
pH de 0 à 14	<u>Model 399 et Model 381+ :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Erreur moyenne : &lt; 0,2 unité pH.</li> <li>• Linéarité : &lt; 0,1 unité pH.</li> <li>• Répétabilité : &lt; 0,1 unité pH.</li> <li>• Dérive : &lt; 0,1 unité pH.</li> <li>• Température ambiante : -10°C à 55°C</li> </ul> <u>Model 399 :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse en laboratoire : 13,7 secondes</li> </ul>	NC	NC



Principe n° (1) Analyseur SoluComp II Model 54e & capteurs Model 399, 399VP & 381 (Rousemount Analytical)				
Points forts		Points sensibles		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Certifié mCERTS <sup>[8]</sup>.</li> <li>• Facilité d'emploi.</li> <li>• Faible coût.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• <u>Analyseur SoluComp II Model 54e</u> :               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système d'alarme intégré.</li> <li>- Calibration automatique.</li> <li>- Compensation automatique de la température.</li> <li>- Système robuste.</li> </ul> </li> <li>• <u>Model 399 et 399VP</u> :               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Protection de l'électrode de mesure (cyanures, sulfures...).</li> <li>- Système robuste.</li> <li>- Système autonettoyant possible.</li> <li>- Pas de réapprovisionnement en électrolyte KCl.</li> </ul> </li> <li>• <u>Model 381+</u> :               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système robuste.</li> <li>- Système autonettoyant possible.</li> </ul> </li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• La valeur du pH peut varier très facilement, dans les eaux à faible pouvoir tampon.</li> </ul>		
Gamme certifiée par le mCERTS <sup>[8]</sup>		Spécifications techniques du mCERTS <sup>[8]</sup>		
pH de 0 à 14		<u>Model 399</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse en laboratoire : 1,8 secondes.</li> <li>• Erreur moyenne : &lt; 0,2 unité pH.</li> <li>• Linéarité : &lt; 0,1 unité pH.</li> <li>• Répétabilité : &lt; 0,1 unité pH.</li> <li>• Dérive : &lt; 0,1 unité pH.</li> <li>• Température ambiante : -10°C à 55°C</li> </ul>	LD	LQ
			NC	NC

Principe n° (1) Analyseur SoluComp II Model 5081 & capteurs Model 399, 399VP & 381(Rousemount Analytical)				
Points forts		Points sensibles		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Certifié mCERTS <sup>[9]</sup>.</li> <li>• Facilité d'emploi.</li> <li>• Faible coût.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• <u>Analyseur SoluComp II Model 5081 :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système d'alarme intégré.</li> <li>- Sauvegarde des données de calibration et des paramètres et des paramètres de mesure.</li> <li>- Calibration automatique.</li> <li>- Compensation automatique de la température.</li> <li>- Système robuste.</li> <li>- Contrôle à distance possible.</li> </ul> </li> <li>• <u>Model 399 et 399VP :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Protection de l'électrode de mesure (cyanures, sulfures...).</li> <li>- Système robuste.</li> <li>- Système autonettoyant possible.</li> <li>- Pas de réapprovisionnement en électrolyte KCl.</li> </ul> </li> <li>• <u>Model 381+ :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système robuste.</li> <li>- Système autonettoyant possible.</li> </ul> </li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• La valeur du pH peut varier très facilement, dans les eaux à faible pouvoir tampon.</li> </ul>		
Gamme certifiée par le mCERTS <sup>[9]</sup>		Spécifications techniques du mCERTS <sup>[9]</sup>		
pH de 0 à 14		<p><u>Model 399</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse en laboratoire : 6,2 secondes.</li> <li>• Erreur moyenne : &lt; 0,2 unité pH.</li> <li>• Linéarité : &lt; 0,1 unité pH.</li> <li>• Répétabilité : &lt; 0,1 unité pH.</li> <li>• Dérive : &lt; 0,1 unité pH.</li> <li>• Température ambiante : -10°C à 55°C</li> </ul>	LD	LQ
			NC	NC

Principe n° (1) Analyseur SoluComp II Model Xmt & capteurs Model 399, 399VP & 381 (Rousemount Analytical)				
Points forts		Points sensibles		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Certifié mCERTS <sup>[10]</sup>.</li> <li>• Facilité d'emploi.</li> <li>• Faible coût.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• <u>Analyseur SoluComp II Model 5081</u> :               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système d'alarme intégré.</li> <li>- Sauvegarde des données de calibration et des paramètres et des paramètres de mesure.</li> <li>- Calibration automatique.</li> <li>- Compensation automatique de la température.</li> <li>- Système robuste.</li> <li>- Contrôle à distance possible.</li> </ul> </li> <li>• <u>Model 399 et 399VP</u> :               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Protection de l'électrode de mesure (cyanures, sulfures...).</li> <li>- Système robuste.</li> <li>- Système autonettoyant possible.</li> <li>- Pas de réapprovisionnement en électrolyte KCl.</li> </ul> </li> <li>• <u>Model 381+</u> :               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système robuste.</li> <li>- Système autonettoyant possible.</li> </ul> </li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• La valeur du pH peut varier très facilement, dans les eaux à faible pouvoir tampon.</li> </ul>		
Gamme certifiée par le mCERTS <sup>[10]</sup>		Spécifications techniques du mCERTS <sup>[10]</sup>		
pH de 0 à 14		<u>Model 399</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse en laboratoire : 7,1 secondes.</li> <li>• Erreur moyenne : &lt; 0,2 unité pH.</li> <li>• Linéarité : &lt; 0,1 unité pH.</li> <li>• Répétabilité : &lt; 0,1 unité pH.</li> <li>• Dérive : &lt; 0,1 unité pH.</li> <li>• Température ambiante : -10°C à 55°C</li> </ul>	LD	LQ
			NC	NC

**Principe n° (1) Sonde 6600, 6600V2 & 6600EDS avec moniteur 6500 (YSI)**

<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Certifié mCERTS <sup>[11]</sup>.</li> <li>• Facilité d'emploi.</li> <li>• Faible coût.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• <u>Moniteur 6500</u> :                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système d'alarme intégré.</li> <li>- Données transmissibles.</li> <li>- Système robuste.</li> <li>- Sonde délocalisable jusqu'à 70 mètres en utilisant des boîtiers de jonction.</li> </ul> </li> <li>• <u>Sonde 6600 et 6600V2</u> :                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- Grande autonomie (75 jours).</li> <li>- Enregistrement des données (150 000 lectures).</li> <li>- Système autonettoyant.</li> </ul> </li> <li>• <u>Sonde 6600EDS</u> :                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système robuste.</li> <li>- Système autonettoyant.</li> <li>- Adapté à une surveillance sur le long terme.</li> <li>- Capteurs remplaçables sur le terrain.</li> </ul> </li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Influence de la température.</li> <li>• La valeur du pH peut varier très facilement, dans les eaux à faible pouvoir tampon.</li> </ul>		
<b>Gamme certifiée par le mCERTS <sup>[11]</sup></b>		<b>Spécifications techniques du MCERTS <sup>[11]</sup></b>		
pH de 2 à 12		<p><u>Sonde 6600EDS</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse sur le terrain : 5 secondes.</li> <li>• Erreur moyenne : 0,2 unité pH.</li> <li>• Linéarité : 0,1 unité pH.</li> <li>• Répétabilité : 0,1 unité pH.</li> <li>• Dérive : 0,1 unité pH.</li> <li>• Température ambiante : -5°C à 45°C</li> </ul>	LD	LQ
		NC	NC	

**Principe n° (1) Sonde 6820, 6820V2, 6920 & 6920V2 avec moniteur 6500 (YSI)**

<b>Principe n° (1) Sonde 6820, 6820V2, 6920 &amp; 6920V2 avec moniteur 6500 (YSI)</b>			
<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Certifié mCERTS <sup>[12]</sup>.</li> <li>• Facilité d'emploi.</li> <li>• Faible coût.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• <u>Moniteur 6500</u> :                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système d'alarme intégré.</li> <li>- Données transmissibles.</li> <li>- Système robuste.</li> <li>- Sonde délocalisable jusqu'à 70 mètres en utilisant des boîtiers de jonction.</li> </ul> </li> <li>• <u>Sonde 6820 et 6920</u> :                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- Applications réalisables à distance.</li> <li>- Capteurs remplaçables sur le terrain.</li> <li>- Enregistrement des données (150 000 lectures).</li> <li>- Autonomie de 75 jours.</li> </ul> </li> <li>• <u>Sonde 6820V2 et 6920V2</u> :                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- Enregistrement des données (150 000 lectures).</li> <li>- Autonomie de 75 jours.</li> <li>- Système autonettoyant.</li> <li>- Capteurs remplaçables sur le terrain.</li> <li>- Enregistrement autonome sur site possible.</li> </ul> </li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Influence de la température.</li> <li>• La valeur du pH peut varier très facilement, dans les eaux à faible pouvoir tampon.</li> </ul>	
<b>Gamme certifiée par le mCERTS <sup>[12]</sup></b>	<b>Spécifications techniques du mCERTS <sup>[12]</sup></b>	<b>LD</b>	<b>LQ</b>
pH de 2 à 12	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse sur le terrain : 5 secondes.</li> <li>• Erreur moyenne : 0,2 unité pH.</li> <li>• Linéarité : 0,1 unité pH.</li> <li>• Répétabilité : 0,1 unité pH.</li> <li>• Dérive : 0,1 unité pH.</li> <li>• Température ambiante : -5°C à 45°C</li> </ul>	NC	NC

**Principe n° (1) Sonde 600 XL, 600XL V2, 600XLM, 600XLM V2 & 600 OMS avec moniteur 6500 (YSI)**

<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Certifié mCERTS <sup>[13]</sup>.</li> <li>• Facilité d'emploi.</li> <li>• Faible coût.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• <u>Moniteur 6500 :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système d'alarme intégré.</li> <li>- Données transmissibles.</li> <li>- Système robuste.</li> <li>- Sonde délocalisable jusqu'à 70 mètres en utilisant des boîtiers de jonction.</li> </ul> </li> <li>• <u>Sonde 600XL et 600XLM:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Applications réalisables à distance.</li> <li>- Capteurs remplaçables sur le terrain.</li> <li>- Enregistrement des données (150 000 lectures ou sur 30 jours).</li> </ul> </li> <li>• <u>Sonde 600XL V2 et 600XLM V2 :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système autonettoyant.</li> <li>- Capteurs remplaçables sur le terrain.</li> <li>- Enregistrement autonome sur site possible.</li> </ul> </li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Influence de la température.</li> <li>• La valeur du pH peut varier très facilement, dans les eaux à faible pouvoir tampon.</li> </ul>		
<b>Gamme certifiée par le mCERTS <sup>[13]</sup></b>		<b>Spécifications techniques du mCERTS <sup>[13]</sup></b>		
pH de 2 à 12		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse sur le terrain : 5 secondes.</li> <li>• Erreur moyenne : 0,2 unité pH.</li> <li>• Linéarité : 0,1 unité pH.</li> <li>• Répétabilité : 0,1 unité pH.</li> <li>• Dérive : 0,1 unité pH.</li> <li>• Température ambiante : -5°C à 45°C</li> </ul>	LD	LQ
		NC	NC	

- [1] Selon l'arrêté du 20/09/02 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux.
- [2] Selon l'arrêté du 07/07/2009 relatif aux modalités d'analyse dans l'air et dans l'eau dans les ICPE et aux normes de référence.
- [3] NF T90-008, Détermination du pH
- [4] NF EN ISO 10523, Détermination du pH (publiée en mai 2012)
- [5] Certification disponible sur internet : <http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC09014902.pdf>
- [6] Certification disponible sur internet : <http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC10018000.pdf>
- [7] Certification disponible sur internet : <http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC07011000.pdf>
- [8] Certification disponible sur internet : <http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC07011100.pdf>
- [9] Certification disponible sur internet : <http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC07011201.pdf>
- [10] Certification disponible sur internet : <http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC07011300.pdf>
- [11] Certification disponible sur internet : <http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC08013202.pdf>
- [12] Certification disponible sur internet : <http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC08013302.pdf>
- [13] Certification disponible sur internet : <http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC08013402.pdf>

## P3\_Carbone Organique Total (COT)

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	Aucun, paramètre indiciaire
Code SANDRE	1325
Point de fusion	
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	
Caractéristique mesurée	mg/L de COT
VLE	40 mg/L de COT <sup>[1]</sup> 50 000kg/an <sup>[2]</sup>

### Principe de la mesure

#### Principes

<b>Techniques normalisées réglementaires : EN 1484<sup>[3]</sup> [4] et ISO 8245 (même principe)</b>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	***	<b>Incertitude</b>	***
<p><b>Principe n°1 : Oxydation thermique</b>                      Oxydation du carbone organique en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), par combustion. Le dioxyde de carbone est soit dosé directement par infrarouge, soit après réduction, par exemple en méthane (CH<sub>4</sub>).</p>						
<p><b>Principe n°2 : Oxydation chimique</b>                      Oxydation du carbone organique en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) au moyen de rayons UV ou tout autre rayon riche en énergie et par adjonction d'un produit oxydant (persulfate). Le dioxyde de carbone est soit dosé directement par infrarouge, soit après réduction, par exemple en méthane (CH<sub>4</sub>).</p>						
<b>Techniques non normalisées</b>	<b>Maturité</b>	***	<b>Auto surveillance</b>	***	<b>Incertitude</b>	**
<p><b>Principe n°3 : Rayonnement UV</b>                      Absorption des rayons UV de la matière organique. Une corrélation est alors possible avec le COT.</p>						
<p><b>Principe n°4 : Oxydation par des radicaux hydroxyles</b>                      Le pH est abaissé afin d'éliminer le CIT. L'échantillon est ensuite oxydé en présence de radicaux hydroxyles. Le CO<sub>2</sub> est mesuré par infrarouge (NDIR).</p>						



Caractéristiques des principes			
Principes	Points forts	Points sensibles	Gamme
Principe n° 1 (Thermique)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Adapté aux effluents très chargés, combustion généralement totale (même en présence de matières colloïdales)</li> <li>• La combustion casse toutes les molécules</li> <li>• Les sels ne présentent pas de problèmes au niveau de la mesure.</li> <li>• Peut être mise en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH&lt;2 (si élimination du CIT).</li> <li>• Présence de COV sous évalué la mesure.</li> <li>• Maintenance lourde (encrassement en sels et longue attente lors du refroidissement du four).</li> <li>• Présence de bouteilles d'oxygène qui nécessite une sécurité accrue.</li> <li>• Méthode coûteuse.</li> <li>• Risque de transformation biologique du carbone organique en carbone minéral avant la mesure.</li> <li>• Filtration interdite.</li> </ul>	0,3 mg/L à 1000 mg/L
Principe n°2 (Chimique + UV)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Adapté aux effluents contenant de faibles concentrations en carbone.</li> <li>• Maintenance réduite par rapport au principe thermique</li> <li>• Encrassement moins important que le principe thermique</li> <li>• Coût analytique faible (utilisation de persulfate de sodium/potassium et d'acide phosphorique).</li> <li>• Peut être mise en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH&lt;2 (si élimination du CIT).</li> <li>• Présence de COV sous évalué la mesure.</li> <li>• Interférences des substances humiques.</li> <li>• Durée de mesure plus longue que le principe thermique.</li> <li>• Certaines molécules peuvent être difficilement oxydées (molécules complexes, macro-molécules types colloïdes et molécules à longues chaînes de carbone).</li> <li>• Pas de moyen de vérifier que l'acidification initiale transforme tout le carbone inorganique présent dans l'échantillon en CO<sub>2</sub>, possible surévaluation du COT.</li> <li>• Interférence du chlore formé par l'action du persulfate sur les ions chlorures, formation de composés halogénés non détectés.</li> <li>• Les chlorures peuvent freiner une partie de l'oxydation aux UV.</li> <li>• Risque de transformation biologique du carbone organique en carbone minéral avant la mesure.</li> <li>• Filtration interdite.</li> </ul>	0,3 mg/L à 1000 mg/L

Principe n°3(UV)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peu de maintenance et d'entretien</li> <li>• Peu coûteux</li> <li>• Pas de traitement d'échantillons</li> <li>• Pas de réactifs utilisés</li> <li>• Mesures directes</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement</li> <li>• Peut être mise en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La composition chimique de l'effluent doit être stable</li> <li>• Interférences avec la turbidité, de la coloration</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à une méthode de référence</li> <li>• Recalage régulier</li> <li>• Méthode non spécifique.</li> </ul>	NC	
Principe n°4 (Radicaux hydroxyles)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fort pouvoir oxydant.</li> <li>• Peut être mise en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à une méthode de référence.</li> <li>• Recalage régulier.</li> </ul>	NC	
Applicabilité				
Techniques de mesure	Principe possible	Principaux fournisseurs	Adresse Internet	Exemples de références d'appareillage
Mesurage in situ	N° 3 (UV)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bionef</li> <li>• Endress+Hauser</li> <li>• Measureo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.bionef.fr/">http://www.bionef.fr/</a></li> <li>• <a href="http://www.fr.hendress.com">http://www.fr.hendress.com</a></li> <li>• <a href="http://www.measureo.com">http://www.measureo.com</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ProPS-kit</li> <li>• STIP-scan CAM74/CAS74</li> <li>• UV-Probe 254+</li> </ul>
Prélèvement Extractif - Mesurage en ligne	N°1 (Thermique)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse en ligne (ANAEL)</li> <li>• Endress+Hauser</li> <li>• Geinstruments</li> <li>• Shimadzu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.analyse-en-ligne.com">http://www.analyse-en-ligne.com</a></li> <li>• <a href="http://www.fr.endress.com">http://www.fr.endress.com</a></li> <li>• <a href="http://www.geinstruments.com">http://www.geinstruments.com</a></li> <li>• <a href="http://www.ssi.shimadzu.com/">http://www.ssi.shimadzu.com/</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• LAR QuickTOC</li> <li>• LAR QuickTOC-Effluent</li> <li>• LAR QuickTOC-Loop</li> <li>• TOCII CA72TOC</li> <li>• Sievers InnovOx</li> <li>• TOC4200</li> </ul>

	N°2 (Chimique + UV)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse en ligne (ANAEL)</li> <li>• Anhydre</li> <li>• Awa instruments</li> <li>• Endress+Hauser</li> <li>• Environnement SA</li> <li>• Envitech</li> <li>• Hach-Lange</li> <li>• OI Analytical</li> <li>• Pollution &amp; Process Monitoring</li> <li>• Seres Environnement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.analyse-en-ligne.com">http://www.analyse-en-ligne.com</a></li> <li>• <a href="http://www.anhydre.eu">http://www.anhydre.eu</a></li> <li>• <a href="http://www.awa-instruments.com">http://www.awa-instruments.com</a></li> <li>• <a href="http://www.fr.endress.com">http://www.fr.endress.com</a></li> <li>• <a href="http://www.environnement-sa.fr">http://www.environnement-sa.fr</a></li> <li>• <a href="http://www.envitech.co.uk">http://www.envitech.co.uk</a></li> <li>• <a href="http://www.hach-lange.fr">http://www.hach-lange.fr</a></li> <li>• <a href="http://www.oico.com">http://www.oico.com</a></li> <li>• <a href="http://www.pollution-ppm.co.uk">http://www.pollution-ppm.co.uk</a></li> <li>• <a href="http://www.seres-france.com">http://www.seres-france.com</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• LAR QuickTOC-UV</li> <li>• MICROMAC TOC NDIR MicroMac CompactTOC</li> <li>• CL120</li> <li>• EZ-TOCII CA52TOC TOCII CA72TOC</li> <li>• COT 9010</li> <li>• EZTOC</li> <li>• Astrotoc UV / TOCTAX</li> <li>• 9210p</li> <li>• Protoc 300</li> <li>• COT 2000 UV</li> </ul>
	N°3 (UV)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse en ligne (ANAEL)</li> <li>• Awa instruments</li> <li>• Hocer</li> <li>• Mesureo</li> <li>• SECOMAM</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.analyse-en-ligne.com">http://www.analyse-en-ligne.com</a></li> <li>• <a href="http://www.awa-instruments.com">http://www.awa-instruments.com</a></li> <li>• <a href="http://www.hocer.com">http://www.hocer.com</a></li> <li>• <a href="http://www.mesureo.com">http://www.mesureo.com</a></li> <li>• <a href="http://www.secomam.fr">http://www.secomam.fr</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Série FPA 4100</li> <li>• CX3300 / CX3600 / CX3900</li> <li>• AQUAPOD LIGHT</li> <li>• Optilis / Optilis 201 / Optilis 301</li> <li>• STAC / STAC HR</li> </ul>
	N°4 (Radicaux libres)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hach-Lange</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.hach-lange.fr">http://www.hach-lange.fr</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Biotector 7000</li> </ul>
Prélèvement Extractif - Mesurage en Laboratoire	N°1 et N°2 (Thermique + Chimique/UV)			

Caractéristiques des appareillages de terrain			
Principe n°3 (UV) STIP-scan CAM74/CAS74 (Endress+Hauser)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesures rapides et directes, pas de traitement d'échantillons.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Pas de réactifs employés.</li> <li>• Système autonettoyant.</li> <li>• Faible maintenance.</li> <li>• Détection du colmatage de l'appareil.</li> <li>• Protection contre les intempéries.</li> <li>• Peu coûteux.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Composition de l'effluent stable.</li> <li>• Interférences avec la turbidité et la coloration.</li> <li>• Teneur en matières solides &lt; 5g/L.</li> <li>• Taille des particules &lt; 1mm.</li> <li>• Maximum 750 mL/L de volume de boue dans un échantillon non dilué.</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à une méthode de référence.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode de référence.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
4-800 mg/L COT	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Précision : +/- 0,1% de la fin d'échelle.</li> <li>• Résolution : +/- 0,02% de la fin d'échelle.</li> <li>• Répétabilité : au maximum 3%.</li> <li>• Résolution de la valeur mesurée : 1 mg/L COT.</li> <li>• Cycle de mesure à partir de deux minutes.</li> <li>• Temps de réponse de deux minutes.</li> </ul>	NC	NC
Principe n°1 (Thermique) LAR QuickTOC-Effluent (ANAEL)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Technologie simple.</li> <li>• Pas de filtration.</li> <li>• Stockage des données sur plus de 30 jours.</li> <li>• Visualisation sur l'écran de l'évolution des données sur 24 heures.</li> <li>• Mesures directes.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Pas de catalyseur.</li> <li>• Maintenance minimum.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence de COV sous évalue la mesure.</li> <li>• Encrassement et maintenance du four.</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à une méthode de référence.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode de référence.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
0,1 à 4000 mg/L COT	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reproductibilité ± 2%.</li> <li>• Précision ± 2%.</li> <li>• Mesure de 1 à 4 minutes.</li> </ul>	0,1 mg/L COT	NC

**Principe n°2 (Chimique + UV) Protoc 300 (Pollution & Process Monitoring)**

<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Accrédité mCERTS <sup>[5]</sup>.</li> <li>• Calibration automatique.</li> <li>• Mesures directes.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Nettoyage automatique.</li> <li>• Système d'alarme intégré.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence de COV sous évalue la mesure.</li> <li>• Présence de substances humiques produit des valeurs faibles de COT.</li> <li>• Certaines molécules peuvent être difficilement oxydées (molécules complexes et molécules à longues chaînes de carbone), le COT peut être sous-évalué.</li> <li>• Les chlorures peuvent freiner une partie de l'oxydation aux UV.</li> <li>• Taille des particules dans l'échantillon inférieure à 100 µm.</li> <li>• La température de l'échantillon ne doit pas être supérieure à 80°C.</li> <li>• La pression de l'échantillon ne doit pas être supérieure à 0,2 bar.</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à une méthode de référence.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode de référence.</li> </ul>	
<b>Gamme certifiée par le mCERTS <sup>[5]</sup></b>		<b>Spécifications techniques du mCERTS <sup>[5]</sup></b>	
0 à 20 mg/L COT 0 à 4000 mg/L COT		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse sur le terrain : 5 à 8 minutes</li> <li>• Linéarité : 5%</li> <li>• Dérive : 5%</li> <li>• Répétabilité : 5% (échelle 0 à 4000 mg/L).</li> </ul>	
<b>LD</b>		<b>LQ</b>	
Meilleure que 1 % de l'échelle		NC	

Principe n°4 (Radicaux hydroxyles) <b>Biotector 7000</b> (Hach-Lange)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Robuste, adapté au milieu industriel.</li> <li>• Etalonnage automatique après chaque mesure.</li> <li>• Sélection automatique ou manuelle de la plage de mesure.</li> <li>• Tolérance aux chlorures jusqu'à 30% en fonction de la plage.</li> <li>• Pas de filtration requise.</li> <li>• Suivi des dépassements.</li> <li>• Stockage des 9999 dernières données et des 99 dernières défaillances.</li> <li>• Mesures directes.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Particules tolérées jusqu'à 2 mm.</li> <li>• Nécessité d'effectuer des essais préalables et d'avoir une corrélation à une norme de référence.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode de référence.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
0-500 µg/L COT à 0-10 000 µg/L COT 0-10 mg/L COT à 0-20 000 mg/L COT 0-10 mg/L COT à 0-100 000 mg/L COT	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Répétabilité: ± 3% ou 0,3 mg/L COT ± 3% ou 0,5 µg/L COT</li> <li>• Durée d'analyse: 6,5 minutes.</li> <li>• Dérive du signal &lt; 5%/an.</li> <li>• Intervalle d'entretien de 6 mois.</li> </ul>	NC	NC
<p>[1] Selon l'arrêté du 20/09/2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux.</p> <p>[2] Selon l'arrêté du 31/01/2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets.</p> <p>[3] Selon l'arrêté du 07/07/2009 relatif aux modalités d'analyse dans l'air et dans l'eau dans les ICPE et aux normes de référence.</p> <p>[4] EN 1484, Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (COT) et carbone organique dissous (COD).</p> <p>[5] Certification disponible sur internet : <a href="http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC06007703.pdf">http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC06007703.pdf</a></p>			

## P4\_Demande Chimique en Oxygène (DCO)

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	Aucun, paramètre indiciaire
Code SANDRE	1314
Point de fusion	
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	
Caractéristique mesurée	mg/L de DCO
VLE	125 mg/L <sup>[1]</sup> 150 000 kg/an <sup>[2]</sup>

### Principe de la mesure

#### Principes

<b>Technique normalisée réglementaire : NF T90-101</b> <sup>[3] [4]</sup>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	***	<b>Incertitude</b>	****
---	-----------------	-------	--------------------------	-----	--------------------	------

#### **Principe n°1 : Méthode au dichromate de potassium**

Ébullition à reflux, en milieu acide, en présence d'une quantité connue de dichromate de potassium, de sulfate d'argent et de sulfate de mercure (II). Détermination de l'excès de dichromate avec une solution titrée de sulfate de fer (II) et d'ammonium ou par un système de mesure potentiométrique. Calcul de la DCO à partir de la quantité de dichromate de potassium réduite (par titrimétrie ou par potentiométrie).

<b>Technique normalisée réglementaire : ISO 15705</b> <sup>[3] [5]</sup>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	***	<b>Incertitude</b>	***
--	-----------------	-------	--------------------------	-----	--------------------	-----

#### **Principe n°2 : ST-DCO**

Les échantillons sont oxydés de manière standard par digestion avec l'acide sulfurique et le dichromate de potassium en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure (II). La quantité de dichromate utilisée lors de l'oxydation de l'échantillon est déterminée par mesurage de l'absorbance du Cr(III) formé à une longueur d'onde 600 ± 20 nm pour une gamme allant jusqu'à 1 000 mg/L ou à 440 nm ± 20 nm pour une gamme allant jusqu'à 150mg/L.

Techniques non normalisées	Maturité	***	Auto surveillance	***	Incertitude	**
<p><b>Principe n°3 : Oxydation par des radicaux hydroxyles.</b>  Oxydation de l'échantillon par la présence de radicaux hydroxyles OH• générés par électrochimie. Durant la réaction, le courant produit, proportionnel aux radicaux hydroxyles consommés, est mesuré. Ces radicaux sont reliés directement à la DCO.</p>						
<p><b>Principe n°4 : Oxydation thermique</b>  Oxydation thermique de l'échantillon puis analyse de l'oxygène (O<sub>2</sub>) ou du dioxygène (CO<sub>2</sub>) produit.</p>						
<p><b>Principe n°5 : Rayonnement UV</b>  Mesure par absorption des rayons UV de la matière organique. Une corrélation est alors possible avec la DCO.</p>						
Caractéristiques des principes						
Principes	Points forts		Points sensibles		Gamme	
Principe n° 1 (Dichromate de potassium)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode précise et juste (essai à blanc, contrôle solution de référence).</li> <li>• Les composés aliphatiques à chaîne non ramifiée sont efficacement oxydés en présence d'acide sulfurique et de sulfate d'argent.</li> <li>• Le refroidissement lors de l'ajout de dichromate de potassium et de sulfate d'argent permet d'éviter la perte de composés volatils.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interférence des chlorures, leur concentration doit être inférieure à 2000 mg/L pour éviter toute surévaluation.</li> <li>• Interférence des ions sulfures, nitrites et fer(II) et solvants (air du laboratoire).</li> <li>• Les hydrocarbures aromatiques et la pyridine ne sont pas oxydés de façon complète.</li> <li>• Certains COV peuvent échapper à l'oxydation.</li> <li>• Utilisation de réactifs dangereux et polluants (mercure, argent, dichromate et acide).</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>		30 à 700 mg/L	



Principe n°2 (ST-DCO)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Méthode autorisée en autosurveillance.</li> <li>• Utilisation de quantités réduites de réactifs dangereux.</li> <li>• Réduction des risques d'accidents liés à l'utilisation de ces réactifs.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessité d'un recalage périodique avec la norme NF T90-101.</li> <li>• Nécessité d'obtenir 2 mL d'aliquote représentative de l'échantillon (mixer les échantillons chargés en MES).</li> <li>• Interférence des chlorures, leur concentration doit être inférieure à 1000 mg/L pour éviter toute surévaluation.</li> <li>• Interférence du manganèse (biais positif à 600 nm).</li> <li>• Un grand nombre d'hydrocarbures aromatiques ainsi que la pyridine ne sont pas oxydés de façon significative.</li> <li>• Certaines substances organiques volatiles peuvent échapper à l'oxydation par évaporation.</li> <li>• Les ions ammonium ne sont pas oxydés.</li> <li>• Les solutions digérées ne doivent pas être turbides.</li> <li>• Utilisation de réactifs dangereux et polluants (mercure, argent, dichromate et acide).</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	Teneur inférieure à 1000 mg/L (échantillons non dilués) LD de 6 mg/L à $\lambda = 600$ nm.
Principe n°3 (Radicaux hydroxyles)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fort potentiel d'oxydation des radicaux hydroxyles</li> <li>• Pas de filtration</li> <li>• Pas d'interférences des chlorures</li> <li>• Pas d'effets mémoires.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Technique nouvelle, aucun retour d'expérience.</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la norme NF T90-101.</li> <li>• Recalage régulier avec la norme NF T90-101.</li> </ul>	NC
Principe n°4 (Thermique)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas de filtration, la combustion casse toutes les molécules</li> <li>• Pas de catalyseur.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la norme NF T90-101.</li> <li>• Recalage régulier avec la norme NF T90-101.</li> <li>• Les COV peuvent fausser la mesure.</li> <li>• Encrassement avec la présence de sels.</li> </ul>	NC
Principe n°5 (Rayonnement UV)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peu coûteux</li> <li>• Pas de traitement des échantillons</li> <li>• Pas de réactifs utilisés</li> <li>• Faible maintenance</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La composition chimique de l'effluent doit être stable</li> <li>• Interférence avec la turbidité et la coloration de l'échantillon.</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la norme NF T90-101.</li> <li>• Recalage régulier avec la norme NF T90-101.</li> </ul>	NC

Applicabilité				
Techniques de mesure	Principe possible	Principaux Fournisseurs	Adresse Internet	Exemples de références d'appareillage
Mesurage in situ	N° 5 (Rayonnement UV)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bionef</li> <li>• Datalink</li> <li>• Endress+Hauser</li> <li>• Measureo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.bionef.fr">http://www.bionef.fr</a></li> <li>• <a href="http://www.datalink-instruments.com">http://www.datalink-instruments.com</a></li> <li>• <a href="http://www.fr.endress.com">http://www.fr.endress.com</a></li> <li>• <a href="http://www.measureo.com">http://www.measureo.com</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ProPS-kit</li> <li>• Odysseo™</li> <li>• STIP-scan CAM74/CAS74</li> <li>• UV-Probe 254+</li> </ul>
Prélèvement extractif - Mesurage en ligne	N°1 (Dichromate de potassium)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Metrohm</li> <li>• Seres Environnement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.metrohm.fr">http://www.metrohm.fr</a></li> <li>• <a href="http://www.seres-france.com/fr">http://www.seres-france.com/fr</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ADI 2040 DCO</li> <li>• DCO 2000 MO</li> </ul>
	N°2 (ST-DCO)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anhydre</li> <li>• Measureo</li> <li>• Methrohm</li> <li>• Endress+Hauser</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.anhydre.eu">http://www.anhydre.eu</a></li> <li>• <a href="http://www.measureo.com">http://www.measureo.com</a></li> <li>• <a href="http://www.metrohm.fr">http://www.metrohm.fr</a></li> <li>• <a href="http://www.fr.endress.com">http://www.fr.endress.com</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Micromac COD</li> <li>• AppliCOD</li> <li>• ADI 2019 DCO</li> <li>• Stamolys CA71CODcr</li> </ul>
	N°3 (Radicaux hydroxyles)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse en ligne (ANAEL)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.analyse-en-ligne.com">http://www.analyse-en-ligne.com</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• LAR Elox100</li> </ul>
	N° 4 (Thermique)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse en ligne (ANAEL)</li> <li>• Endress+Hauser</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.analyse-en-ligne.com">http://www.analyse-en-ligne.com</a></li> <li>• <a href="http://www.fr.endress.com">http://www.fr.endress.com</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• LAR QuickCOD</li> <li>• Phoenix-thermcat</li> </ul>
	N°5 (Rayonnement UV)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Awa instruments</li> <li>• Datalink</li> <li>• Measureo</li> <li>• Hocer</li> <li>• SECOMAM</li> <li>• Thethys Instruments</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.awa-instruments.com">http://www.awa-instruments.com</a></li> <li>• <a href="http://www.datalink-instruments.com">http://www.datalink-instruments.com</a></li> <li>• <a href="http://www.measureo.com">http://www.measureo.com</a></li> <li>• <a href="http://www.hocer.com">http://www.hocer.com</a></li> <li>• <a href="http://www.secomam.fr">http://www.secomam.fr</a></li> <li>• <a href="http://www.tethys-instruments.com">http://www.tethys-instruments.com</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• CX3000 / CX3100 / CX3900</li> <li>• CT200 / Odysseo</li> <li>• Optilis / Optilis 201 / Optilis 301</li> <li>• Aquapod Light</li> <li>• STAC / STAC HR</li> <li>• UV400 / UV500</li> </ul>
Prélèvement extractif - Mesurage en laboratoire	N°1 (Dichromate de potassium) N°2 (ST-DCO)			

Caractéristiques des appareillages de terrain			
Principe n°1 (Dichromate de potassium) <b>ADI 2040 DCO</b> (Metrohm)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Durée de minéralisation réglable.</li> <li>• Système d'alarme intégré.</li> <li>• Système robuste.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la norme NF T 90-101.</li> <li>• Recalage régulier avec la norme NF T 90-101.</li> <li>• Interférence des chlorures, leur concentration doit être inférieure à 2000 mg/L pour éviter toute surévaluation.</li> <li>• Interférence des ions sulfures, nitrites et fer(II) et des solvants.</li> <li>• Les hydrocarbures aromatiques et la pyridine ne sont pas oxydés de façon complète.</li> <li>• Certains COV peuvent échapper à l'oxydation.</li> <li>• Utilisation de réactifs dangereux et polluants (mercure, argent, dichromate et acide).</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
0-1000 mg/L DCO	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse : 10 minutes.</li> <li>• Précision : 2% de la pleine échelle.</li> </ul>	5 mg/L DCO	NC
Principe n°2 (ST-DCO) <b>Stamolys CA71CODcr</b> (Endress+Hauser)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conçu pour les effluents industriels.</li> <li>• Elimination des chlorures sans mercure, jusqu'à 5g/L.</li> <li>• Utilisation de quantités réduites de réactifs.</li> <li>• Temps de minéralisation variable de 10 à 180 minutes.</li> <li>• Système autonettoyant.</li> <li>• Trois différentes évacuations pour les produits utilisés (système de trop-plein, une évacuation pour les eaux et une autre pour le dichromate en milieu acide).</li> <li>• Le surplus de dichromate est transformé en chrome.</li> <li>• Système d'alarme présent.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la norme NF T 90-101.</li> <li>• Recalage régulier avec la norme NF T 90-101.</li> <li>• Maintenance nécessaire une fois par semaine.</li> <li>• La DCO peut être sous évaluée si des COV sont présents.</li> <li>• Les hydrocarbures aromatiques et les pyridines ne sont pas oxydés.</li> <li>• Interférences des bromures, des iodures, de certains sulfures, des ions sulfites et des ions nitrites.</li> <li>• Interférences du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et de ses produits de réaction.</li> <li>• Interférences de certains composés métalliques comme le fer(II).</li> </ul>	

Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
5-200 (A) à 50-5000 (B) mg/L DCO	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Erreurs (A) &lt; 110 mg/L: ± 11 mg/L &gt; 110 mg/L: ± 10%</li> <li>• Erreurs (B) &lt; 500 mg/L: ± 50 mg/L &gt; 500 mg/L: ± 10%</li> <li>• Temps de mesure de 150 minutes (avec temps de digestion variable).</li> <li>• Intervalle entre les calibrations de 30 jours maximum.</li> <li>• Révision nécessaire de 15 minutes par semaine.</li> </ul>	20 mg/L DCO	NC
Principe n°3 (Radicaux hydroxyyles) <b>LAR Elox100</b> (ANAEL)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Maintenance minimum.</li> <li>• Facile d'utilisation.</li> <li>• Pas d'interférences des chlorures.</li> <li>• Pas d'effets mémoires.</li> <li>• Très forte oxydation.</li> <li>• Pas de filtration.</li> <li>• Stockage des données sur plus de 30 jours.</li> <li>• Visualisation sur l'écran de l'évolution des données sur 24 heures.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la norme NF T 90-101.</li> <li>• Recalage régulier avec la norme NF T 90-101.</li> <li>• Interférences si effluent coloré et/ou présence de matières en suspension.</li> <li>• Méthode non spécifique.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
1-100 à 1-100 000mg/L DCO	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reproductibilité &lt;2%.</li> <li>• Répétabilité : 5%</li> <li>• Précision : 5%</li> <li>• Mesure en 4 minutes.</li> </ul>	NC	NC

Principe n°4 (Thermique) LAR QuickCOD (ANAEL)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sans catalyseur, sans réactif.</li> <li>• Maintenance minimum.</li> <li>• Faible coût d'utilisation.</li> <li>• Technologie simple.</li> <li>• Haute température de combustion (1200°C).</li> <li>• Pas de filtration.</li> <li>• Pas d'effets mémoires.</li> <li>• Stockage des données sur plus de 30 jours.</li> <li>• Visualisation à l'écran de l'évolution des données sur 24 heures.</li> <li>• Mesures précises de la DCO sur les applications difficiles (sels, solvants).</li> <li>• Prise en compte des COV.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Système d'alarme présent.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la norme NF T 90-101.</li> <li>• Recalage régulier avec la norme NF T 90-101.</li> <li>• Encrassement avec la présence de sels.</li> <li>• Méthode non spécifique.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
10-150 000 mg/L DCO	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reproductibilité &lt;2 %.</li> <li>• Temps de mesure de 3 minutes.</li> </ul>	NC	NC

Principe n°5 (Rayonnement UV) <b>UV400</b> (Thethys Instruments)			
Point forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible coût de maintenance.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Supporte un fort taux de matières en suspension sans filtration (compensation turbidité, matières en suspension et couleur par une mesure par un second détecteur).</li> <li>• Longue durée de vie.</li> <li>• Système autonettoyant.</li> <li>• Autocalibrage journalier.</li> <li>• Pas de filtration.</li> <li>• Facile à installer.</li> <li>• Durée de vie de la lampe de 10 ans.</li> <li>• Peu couteux.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la norme NF T 90-101.</li> <li>• Recalage régulier avec la norme NF T 90-101.</li> <li>• La composition chimique de l'effluent doit être stable.</li> <li>• Le ratio DCO/UV des différentes molécules doit être constant pour une bonne corrélation avec la mesure en laboratoire.</li> <li>• Méthode non spécifique.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
0-100 mg/L DCO 0-20 000 mg/L DCO	• Durée de mesure: 10 secondes.	NC	NC
<p>[1] Selon l'arrêté du 20/09/2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux.</p> <p>[2] Selon l'arrêté du 31/01/2008 relatif au registre et à la déclaration des émissions polluantes et des déchets.</p> <p>[3] Selon l'arrêté du 07/07/2009 relatif aux modalités d'analyse dans l'air et dans l'eau dans les ICPE et aux normes de référence.</p> <p>[4] NF T90-101, Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO).</p> <p>[5] ISO 15705, Détermination de l'indice de demande chimique en oxygène (ST-DCO) — Méthode à petite échelle en tube fermé.</p>			

## P5\_Demande Biochimique en Oxygène (DBO)

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	Aucun, paramètre indiciaire
Code SANDRE	1313 (DBO <sub>5</sub> )
Point de fusion	
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	
Caractéristique mesurée	mg/L de DBO
VLE	43 000 kg/an <sup>[1]</sup>

### Principe de la mesure

<b>Technique normalisée réglementaire : NF EN 1899-1</b> <small>[2] [3]</small>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	***	<b>Incertitude</b>	****
--	-----------------	-------	--------------------------	-----	--------------------	------

#### **Principe n°1 : Dilution et ensemencement**

Prétraitement de l'échantillon d'eau à analyser et dilution avec différentes quantités d'eau de dilution enrichie en oxygène dissous et contenant un ensemencement de micro-organismes aérobies, avec suppression de la nitrification.  
Incubation à 20°C pour une durée fixée de 5 jours à l'obscurité, dans un flacon entièrement rempli et fermé. Détermination de la concentration en oxygène dissous avant et après incubation par iodométrie ou électrochimie. Calcul de la masse d'oxygène consommé par litre d'échantillon.

<b>Technique normalisée réglementaire : NF EN 1899-2</b> <small>[2] [4]</small>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	***	<b>Incertitude</b>	****
--	-----------------	-------	--------------------------	-----	--------------------	------

#### **Principe n°2 : Echantillons non dilués – Faible teneur en DBO**

Ramener la température de l'échantillon d'eau à analyser à 20°C avec ensuite, si nécessaire, aération. Incubation à 20°C pour une période définie de 5 jours à l'obscurité, dans un flacon entièrement rempli et fermé. Détermination de la concentration en oxygène dissous avant (mesure de l'oxygène dissous) et après incubation. Calcul de la masse d'oxygène consommé par litre d'échantillon.

Techniques non normalisées	Maturité	***	Auto surveillance	***	Incertitude	**
<p><b>Principe n°3 : Respirométrie</b>  L'échantillon est placée dans une enceinte fermée. L'oxygène (O<sub>2</sub>) est contrôlé en permanence sur une durée de 5 jours grâce à des respiromètres à volume constant (la dépression mesurée au sein de l'enceinte correspond à la consommation d'oxygène) ou à des respiromètres à pression constante (la pression d'oxygène est maintenue constante avec un apport d'oxygène; cette quantité apportée est mesurée).</p>						
<p><b>Principe n° 4 : Rapport de dilution eau potable/échantillon</b>  L'échantillon est dilué avec de l'eau potable saturée en O<sub>2</sub>. Développement des micro-organismes dans le réacteur. Le taux de respiration de la population microbienne est maintenu automatiquement à un niveau constant par un circuit de régulation, dans lequel l'échantillon est plus ou moins dilué avec de l'eau potable selon le degré de contamination. Si la contamination augmente, la dilution augmente et inversement. Le rapport de dilution eau potable/échantillon donne ainsi directement la valeur de DBO.</p>						
<p><b>Principe n°5 : Rayonnement UV</b>  Mesure par absorption des rayons UV de la matière organique. Une corrélation est alors possible avec la DBO.</p>						
<p><b>Principe n°5 : Fluorescence</b>  Le principe est fondé sur le piégeage des électrons libérés lors de la réoxydation du nicotinamide adénine dinucléotide NADH formé par l'action enzymatique en utilisant un réactif. Ce dernier devient fluorescent en étant réduit et cette quantité de fluorescence sera proportionnelle à la quantité de matière organique dégradée par les cellules (qui sera exprimée en mg/L de DBO).</p>						



Caractéristiques des principes			
Principes	Points forts	Points sensibles	Gamme
Principe n° 1 (Dilution et ensemencement)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise (5 à 8 essais réalisés en parallèle).</li> <li>• Permet d'analyser des échantillons à fortes teneurs en DBO<sub>5</sub>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Le temps entre le prélèvement et l'analyse doit être le plus court possible en raison de l'activité bactérienne.</li> <li>• Temps de mesure long (5 jours).</li> <li>• Historique des teneurs en DBO nécessaire afin de sélectionner cette méthode, sinon le principe n°2 devra être appliqué en parallèle.</li> <li>• L'oxydation biochimique est altérée par la présence de bactéricides, de métaux toxiques ou de chlore libre.</li> <li>• La présence d'algues ou de micro-organismes nitrificateurs peuvent surévaluer la teneur en DBO.</li> <li>• La dilution peut masquer la présence de polluants toxiques.</li> <li>• Enceinte à incubation à contrôler (température...), coût de la surveillance.</li> <li>• Méthode manquante de reproductibilité.</li> <li>• Iodométrie applicable aux eaux pour des concentrations &gt; 0,2 mg/L et exempt de substances interférentes.</li> <li>• Electrochimie à privilégier pour les eaux fortement colorées et troubles, ainsi que pour celles qui referment des substances fixant le fer et l'iode.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	3 à 6000 mg/L

<p>Principe n°2 (Echantillons non dilués)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise (4 à 6 essais réalisés en parallèle).</li> <li>• Permet d'analyser des échantillons contenant de plus faibles teneurs en DBO<sub>5</sub>.</li> <li>• Pas de dilution, la présence d'un polluant toxique n'est pas masqué.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Le temps entre le prélèvement et l'analyse doit être le plus court possible en raison de l'activité bactérienne.</li> <li>• Temps de mesure long (5 jours).</li> <li>• Historique des teneurs en DBO nécessaire afin de sélectionner cette méthode, sinon le principe n°1 devra être appliqué en parallèle.</li> <li>• L'oxydation biochimique est altérée par la présence de bactéricides, de métaux toxiques ou de chlore libre.</li> <li>• La présence d'algues ou de micro-organismes nitrificateurs peuvent surévaluer la teneur en DBO.</li> <li>• Enceinte à incubation à contrôler (température...), coût de la surveillance.</li> <li>• Méthode manquant de reproductibilité.</li> <li>• Iodométrie applicable aux eaux pour des concentrations &gt; 0,2 mg/L et exempt de substances interférentes.</li> <li>• Electrochimie à privilégier pour les eaux fortement colorées et troubles, ainsi que pour celles qui ferment des substances fixant le fer et l'iode.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	<p>0,5 à 6 mg/L</p>
<p>Principe n°3 (Respirométrie)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas de dilution, la présence d'un polluant toxique n'est pas masqué.</li> <li>• Possibilité de suivre les résultats de respirométrie en temps réel, détection d'un dysfonctionnement ou d'une pollution.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• L'oxydation biochimique est altérée par la présence de bactéricides, de métaux toxiques ou de chlore libre.</li> <li>• La présence d'algues ou de micro-organismes nitrificateurs peuvent surévaluer la teneur en DBO.</li> <li>• Enceinte à incubation à contrôler (température...), coût de la surveillance.</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la méthode normalisée réglementaire afin de vérifier les mesures.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée réglementaire.</li> </ul>	<p>NC</p>

<p>Principe n° 4 (Rapport dilution)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Pas de réactifs utilisés.</li> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la méthode normalisée réglementaire afin de vérifier les mesures.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• La dilution peut masquer la présence de polluants toxiques.</li> </ul>	<p>NC</p>
<p>Principe n°5 (Rayonnement UV)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Peu coûteux (pas de traitement des échantillons, pas de réactifs utilisés, faible maintenance).</li> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la méthode normalisée réglementaire afin de vérifier les mesures.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• La composition chimique de l'effluent doit être stable.</li> <li>• Interférence avec la turbidité et la coloration de l'échantillon.</li> <li>• Méthode non spécifique.</li> </ul>	<p>NC</p>
<p>Principe n°6 (Fluorescence)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gain de temps par rapport aux méthodes normalisées ( résultats en 15 heures).</li> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la méthode normalisée réglementaire afin de vérifier les mesures.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• Gamme de mesure encore peu étendue.</li> <li>• Nécessité d'effectuer une dilution (présence de polluants toxiques peuvent être masqués).</li> </ul>	<p>0 à 10-20 mg/L</p>

Applicabilité				
Techniques de mesure	Principe possible	Principaux fournisseurs	Adresse Internet	Exemples de références d'appareillage
Mesurage in situ	N° 5 (Rayonnement UV)	• Measureo	• <a href="http://www.measureo.com">http://www.measureo.com</a>	• UV-Probe 254+
Prélèvement extractif - Mesurage en ligne	N°4 (Rapport dilution)	• Endress+Hauser	• <a href="http://www.fr.endress.com">http://www.fr.endress.com</a>	• BIOX-1010
	N°5 (Rayonnement UV)	• Awa instruments • Measureo • HOCER • SECOMAM	• <a href="http://www.awa-instruments.com">http://www.awa-instruments.com</a> • <a href="http://www.measureo.com">http://www.measureo.com</a> • <a href="http://www.hocer.com">http://www.hocer.com</a> • <a href="http://www.secomam.fr">http://www.secomam.fr</a>	• CX3200 / CX3500 / CX3900 • Optilis / Optilis 201 / Optilis 301 • Aquapod Light • STAC / STAC HR
	N° 6 (Fluorescence)	• Envolution	• <a href="http://www.envolution.com">http://www.envolution.com</a>	• Enverdi
Prélèvement extractif - Mesurage en laboratoire	N°1 (Dilution et ensemencement) N°2 (Echantillon non dilué) N°3 (Respirométrie)			

Caractéristiques des appareillages de terrain			
Principe n° 4 (Rapport dilution) <b>Biox-1010</b> (Endress+Hauser)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Programme d'alerte et d'alarme intégré.</li> <li>• Courbe de DBO, valeur limite et valeur instantanée sur l'afficheur</li> <li>• Consultation de l'historique des données sur 14 jours.</li> <li>• Filtre tangentiel autonettoyant.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la méthode normalisée réglementaire afin de vérifier les mesures.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• La dilution peut masquer la présence de polluants toxiques.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
5-1500 mg/L DBO 20-1500 mg/L DBO 20-100 000 mg/L DBO	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Durée de mesure: 3 à 15 minutes.</li> <li>• Reproductibilité : 3%</li> </ul>	5 mg/L DBO	NC
Principe n°5 (Rayonnement UV) <b>Optilis 201</b> (EFS)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Pas de réactifs.</li> <li>• Pas de filtration.</li> <li>• Mesures fiables et répétables.</li> <li>• Robuste et entièrement automatique.</li> <li>• Faible coût d'entretien (&lt; 300€/an pour une lampe et 4 pompes)</li> <li>• Circuit hydraulique appliqué aux effluents industriels pour éviter l'encrassement.</li> <li>• Autocalibrage journalier.</li> <li>• Autonettoyage.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la méthode normalisée réglementaire afin de vérifier les mesures.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• Interférences avec la turbidité et la coloration.</li> <li>• La composition chimique de l'effluent doit être stable.</li> <li>• Méthode non spécifique.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
0-500 mg/L DBO	NC	NC	NC

Principe n°6 (Fluorescence) <b>Enverdi</b> (Envolure)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rapidité d'analyse.</li> <li>• 44 mesures équivalent DBO<sub>5</sub> par kit.</li> <li>• Pas de qualification requise.</li> <li>• Automatisation de l'analyse et du traitement de données.</li> <li>• Optimisé pour une utilisation sur site.</li> <li>• Flexibilité d'utilisation de la microplaque.</li> <li>• Equipement minimisé.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la méthode normalisée réglementaire afin de vérifier les mesures.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• Gamme d'utilisation encore peu étendue, nécessité d'effectuer des dilutions (présence de polluants toxiques peuvent être masqués).</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
0 à 10-20 mg/L DBO	Durée de la mesure: équivalent DBO <sub>5</sub> en 15 heures.	NC	NC
<p>[1] Selon l'arrêté du 31/01/2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets.</p> <p>[2] Selon l'arrêté du 07/07/2009 relatif aux modalités d'analyse dans l'air et dans l'eau dans les ICPE et aux normes de référence.</p> <p>[3] NF EN 1899-1, Détermination de la demande biochimique en oxygène après n jours (DBOn), Partie 1 : Méthode par dilution et ensemencement avec apport d'allylthio-urée</p> <p>[4] NF EN 1899-2, Détermination de la demande biochimique en oxygène après n jours (DBOn), Partie 2 : Méthode pour les échantillons non dilués</p>			

## P6\_Matières en suspension (MES)

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	Aucun, paramètre indiciaire
Code SANDRE	1305
Point de fusion	
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	
Caractéristique mesurée	mg/L MES
VLE	30 mg/l <sup>[1]</sup> 300 000 kg/an <sup>[2]</sup>

### Principe de la mesure

#### Principes

<b>Technique normalisée réglementaire :</b> NF EN 872 <sup>[3]</sup> <sup>[4]</sup>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	***	<b>Incertitude</b>	****
<p><b>Principe n°1 : Filtration sur filtre en fibres de verre</b>            À l'aide d'un équipement de filtration sous vide ou sous pression, l'échantillon est filtré sur un filtre en fibres de verre. Le filtre est ensuite séché à (105 ± 2) °C et la masse du résidu retenu sur le filtre est déterminée par pesée.</p>						
<b>Technique normalisée réglementaire :</b> NF T90-105-2 <sup>[3]</sup> <sup>[5]</sup>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	***	<b>Incertitude</b>	****
<p><b>Principe n° 2 : Centrifugation</b>            Séparation des matières en suspension par centrifugation. Recueillir le culot puis le sécher à 105°C ± 2 °C. La masse du résidu du culot est déterminée par pesée.</p>						

Techniques non normalisées	Maturité	**	Auto surveillance	***	Incertitude	**
<b>Principe n°3 : Rayonnement UV</b> Mesure par spectrométrie UV/Visible. Une corrélation est alors possible avec les MES.						
<b>Principe n°4 : Absorption IR</b>						
<b>Principe n°5 : Méthode acoustique</b> Génération d'ondes ultrasoniques transmises dans le liquide. Les particules vont réfléchir et émettre des pulsations à haute fréquence qui seront proportionnelles à leur concentration. Une corrélation est alors possible avec les MES.						
Caractéristiques des principes						
Principes	Points forts		Points sensibles		Gamme	
Principe n° 1 (Filtration)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Permet d'analyser des échantillons à faibles teneurs en MES.</li> <li>• Méthode précise et juste (blanc des filtres, utilisation de solutions étalons, contrôle métrologique de la balance et de l'étuve).</li> <li>• Méthode rapide.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode biaisée si présence d'huiles et de toute autre liquide organique non miscible.</li> <li>• Les échantillons contenant plus de 1000 mg/L de matières dissoutes peuvent nécessiter un lavage supplémentaire du filtre avec de l'eau distillée.</li> <li>• Si la durée de filtration est supérieure à 30 minutes (colmatage du filtre), méthode est non applicable, utiliser la méthode par centrifugation (principe n°2)</li> </ul>		La teneur limite inférieure est 2 mg/L MES	
Principe n°2 (Centrifugation)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Permet d'analyser des échantillons à fortes teneurs en MES.</li> <li>• Méthode précise et juste (contrôle métrologique de la balance et de l'étuve).</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Durée d'analyse plus longue que la méthode par filtration (principe n°1).</li> <li>• Si présence de flottants, mettre en œuvre le principe n°1 avant d'effectuer la centrifugation.</li> <li>• Sous-estimation des teneurs en MES possible, lorsque les particules légères et de petites tailles peuvent ne pas être échantillonnées.</li> <li>• Coût et maintenance plus importants que la méthode par filtration (principe n°1).</li> </ul>			



Principe n°3 (Rayonnement UV)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> <li>• Pas de compétence spécifique nécessaire.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• Recalage régulier à la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• Interférences liées à la couleur de l'eau.</li> <li>• Méthode non spécifique.</li> </ul>		
Principe n°4 (Absorption IR)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> <li>• Pas de compétence spécifique nécessaire.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• Recalage régulier à la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• Influence de la température.</li> <li>• Méthode non spécifique.</li> </ul>		
Principe n°5 (Acoustique)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> <li>• Mesure indépendante de la couleur de l'effluent et du débit.</li> <li>• Simple d'utilisation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• Recalage régulier à la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• Méthode non spécifique.</li> </ul>		
Applicabilité				
Techniques de prélèvement	Principe possible	Principaux Fournisseurs	Adresse Internet	Exemples de références d'appareillage
Mesurage in situ	N°5 (Acoustique)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse en ligne (ANAEL)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.analyse-en-ligne.com">http://www.analyse-en-ligne.com</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Transmetteur AT3 et sonde AS3</li> </ul>
Prélèvement Extractif- Mesurage en ligne	N°3 (Rayonnement UV)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Awa instruments</li> <li>• Measureo</li> <li>• Hocer</li> <li>• Secomam</li> <li>• Thethys Instruments</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.awa-instruments.com">http://www.awa-instruments.com</a></li> <li>• <a href="http://www.measureo.com">http://www.measureo.com</a></li> <li>• <a href="http://www.hocer.com">http://www.hocer.com</a></li> <li>• <a href="http://www.secomam.fr">http://www.secomam.fr</a></li> <li>• <a href="http://www.thethys-instruments.com">http://www.thethys-instruments.com</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• CX3100 / CX3900</li> <li>• Optils / Optilis 201 / Optilis 301</li> <li>• AquapodLight</li> <li>• STAC</li> <li>• UV400</li> </ul>
	N°4 (Absorption IR)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ponsel mesure</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.ponsel.fr">http://www.ponsel.fr</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Transmetteur ACTEON 2050 et sonde PONCIR MES5-10</li> <li>• Transmetteur ACTEON 2051 et sonde PONCIR MES10-NA-10</li> </ul>
Prélèvement Extractif- Mesurage en laboratoire	N°1 (Filtration) N°2 (Centrifugation)			

Caractéristiques des appareillages de terrain			
Principe n°5 (Acoustique) AS3 (ANAEL)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>Transmetteur AT3</u> :               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Mesure indépendante du débit (mesure très rapide).</li> <li>- Mesure indépendante de la couleur de l'effluent, de l'encrassement et de la viscosité de l'effluent.</li> <li>- Mesure indépendante de la lumière ambiante.</li> </ul> </li> <li>• <u>Sonde AS3</u> :               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Faible maintenance, calibration tous les 2 ans.</li> <li>- Montage/démontage sans interruption du process</li> <li>- Simplicité d'utilisation, pas de formation particulière requise.</li> <li>- Système autonettoyant</li> <li>- Possibilité d'insertion à travers une vanne.</li> <li>- Adapté aux liquides chargés.</li> <li>- Supporte une température de 110°C et une pression de 40 bars.</li> </ul> </li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• Recalage régulier à la méthode normalisée réglementaire.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur		LD
0-10 à 0-30 000 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse : 50 µs.</li> <li>• Reproductibilité: ±1%</li> </ul>		NC
			LQ
			NC

Principe n°3 (Rayonnement UV) <b>AquapodLight</b> (Hocer)			
<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible maintenance.</li> <li>• Pas de qualification particulière requise.</li> <li>• Faible coût d'utilisation.</li> <li>• Pas de préparation des échantillons.</li> <li>• Pas de réactifs utilisés.</li> <li>• Mesures directes.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Fréquence des mesures programmable de 2 minutes à 24 heures.</li> <li>• Autonomie pour 250 analyses.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• L'effluent doit être stable en composition chimique.</li> <li>• Méthode sensible à la coloration de l'effluent.</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à une méthode de référence.</li> <li>• Recalage régulier.</li> </ul>	
<b>Gamme</b>	<b>Spécifications techniques du constructeur</b>	<b>LD</b>	<b>LQ</b>
0-20 FTU 0-500 FTU	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse de 90 secondes.</li> </ul>	NC	NC

Principe n°4 (Absorption IR) Transmetteur ACTEON 2051 et sonde PONCIR MES10-NA-10 (Ponsel)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>Transmetteur ACTEON 2051</u> : <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système robuste.</li> <li>- Facile à installer.</li> <li>- Affichage de mesures instantanées ou de courbes de tendance.</li> <li>- Système autonettoyant.</li> </ul> </li> <li>• <u>Sonde PONCIR MES10-NA-10</u> : <ul style="list-style-type: none"> <li>- Compensateur de température.</li> </ul> </li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• L'effluent doit être stable en composition chimique.</li> <li>• Méthode sensible à la coloration de l'effluent.</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• Recalage régulier à la méthode normalisée réglementaire.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur		LD
0 à 10,0 g/L	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse de 90 secondes.</li> <li>• Précision : <math>\pm 0,1</math> g/L.</li> <li>• Température d'utilisation : 5°C à 30°C</li> </ul>		NC
<p>[1] Selon l'arrêté du 29/09/2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux.</p> <p>[2] Selon l'arrêté du 31/08/2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets.</p> <p>[3] Selon l'arrêté du 07/07/2009 relatif aux modalités d'analyse dans l'air et dans l'eau dans les ICPE et aux normes de référence.</p> <p>[4] NF EN 872, Dosage des matières en suspension, Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre.</p> <p>[5] NF T90-102, Dosage des matières en suspension, Méthode par centrifugation.</p>			

# P7\_Turbidité

## Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	Aucun, paramètre indiciaire
Code SANDRE	Turbidité: 1295 et 1296
Point de fusion	
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	
Caractéristique mesurée	NTU / NFU
VLE	300 000 kg/an <sup>[1]</sup>

## Principe de la mesure

Principes		Illustrations des principes				
Technique normalisée réglementaire : NF EN ISO 7027 <sup>[2] [3]</sup>	Maturité	*****	Auto surveillance	****	Incertitude	****

### Principe n°1 : Néphélométrie

Mesurage de la lumière diffusée à 90° provenant d'un faisceau infrarouge (source lumineuse).

### Principe n°2 : Atténuation infrarouge

Mesurage de l'atténuation de la radiation incidente émis par un faisceau infrarouge (source lumineuse).

Caractéristiques des principes			
Principes	Points forts	Points sensibles	Gamme
Principe n°1 (Néphélométrie)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> <li>• Corrélation possible avec les MES.</li> <li>• Applicable aux effluents peu turbides.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Si utilisation d'étalons commerciaux, les vérifier tous les 6 mois par rapport à une solution étalon de formazine.</li> <li>• Conservation limitée de la solution étalon secondaire de formazine (1 semaine).</li> <li>• Utilisation d'un réactif cancérigène (formazine).</li> <li>• Vérification des solutions étalons secondaires (formazine) tous les 6 mois</li> <li>• Interférences si présence de fortes teneurs en substances dissoutes, de bulles d'air ou si effluent coloré (bleu).</li> </ul>	0 à 40 FNU
Principe n°2 (Atténuation IR)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> <li>• Corrélation possible avec les MES.</li> <li>• Applicable aux effluents turbides.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Si utilisation d'étalons commerciaux, les vérifier tous les 6 mois par rapport à une solution étalon de formazine.</li> <li>• Conservation limitée de la solution étalon secondaire de formazine (4 semaines).</li> <li>• Utilisation d'un réactif cancérigène (formazine).</li> <li>• Interférences si présence de fortes teneurs en substances dissoutes, de bulles d'air ou si effluent coloré (bleu).</li> </ul>	40 à 4000 FNU

Applicabilité				
Techniques de mesure	Principe possible	Principaux Fournisseurs	Adresse Internet	Exemples de références d'appareillage
Mesurage in situ	N°1 (Néphélogétrie)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• OTT</li> <li>• Partech Instruments</li> <li>• YSI</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.ottfrance.com">http://www.ottfrance.com</a></li> <li>• <a href="http://www.partech.co.uk">http://www.partech.co.uk</a></li> <li>• <a href="http://www.ysihydrodata.com">http://www.ysihydrodata.com</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hydrolab DS5, DS5X &amp; MS5 (Série 5)</li> <li>• Turbi-Tech 2000LS et moniteur 7200</li> <li>• Sonde 6600, 6600V2 &amp; 6600EDS avec moniteur 6500</li> <li>• Sonde 6820, 6820V2, 6920 &amp; 6920V2 avec moniteur 6500</li> <li>• Sonde 600 XL, 600XL V2, 600XLM, 600XLM V2 &amp; 600 OMS avec moniteur 6500</li> </ul>
	N°2 (Atténuation IR)			
Prélèvement Extractif- Mesurage en ligne	N°1 (Néphélogétrie)			
Prélèvement Extractif- Mesurage en laboratoire	N°1 (Néphélogétrie) N°2 (Atténuation IR)			

Caractéristiques des appareillages de terrain			
Principe n°3 in situ (Néphélobimétrie) Hydrolab DS5, DS5X & MS5 (Série 5) (OTT)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Certifié mCERTS <sup>[4]</sup>.</li> <li>• Facilité d'emploi.</li> <li>• Faible coût.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Fonctionnement automatique.</li> <li>• Fonctionnement sur batterie possible.</li> <li>• Conçu pour le déploiement à long terme (maintenance réduite)</li> <li>• <u>DS5X</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- système autonettoyant.</li> </ul> </li> <li>• <u>DS5 ET MS5</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Conviennent pour les mesures ponctuelles ou continues</li> </ul> </li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interférences si présence de fortes teneurs en substances dissoutes, de bulles d'air ou si effluent coloré (bleu).</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée réglementaire.</li> </ul>	
Gamme certifiée par le mCERTS <sup>[4]</sup>	Spécifications techniques du mCERTS <sup>[4]</sup>	LD	LQ
0 à 500 NTU	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse sur le terrain : 5 à 10 secondes</li> <li>• Erreur moyenne : 2% sur le temps</li> <li>• Répétabilité : 1 % sur le temps</li> <li>• Linéarité : 1% sur le temps</li> <li>• Température ambiante : -2°C à 30°C</li> </ul>	NC	NC



Principe n°3 in situ (Néphélométrie) <b>Turbi-Tech 2000LS et moniteur 7200</b> (Partech instruments)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Accrédité mCERTS <sup>[5]</sup>.</li> <li>• Mesures directes</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Système autonettoyant.</li> <li>• Système de montage flexible.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interférences si présence de fortes teneurs en substances dissoutes, de bulles d'air ou si effluent coloré (bleu).</li> <li>• Eviter les zones d'extrêmes turbulences.</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée réglementaire.</li> </ul>	
Gamme certifiée par le mCERTS <sup>[5]</sup>	Spécifications techniques du mCERTS <sup>[5]</sup>	LD	LQ
0 à 50 NTU 0 à 500 NTU	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse sur le terrain : 10 à 15 secondes.</li> <li>• Répétabilité : &lt; 1%</li> <li>• Linéarité : &lt; 1% (échelle 0 à 50 NTU).</li> <li>• Linéarité : &lt; 2% (échelle 0 à 500 NTU).</li> <li>• Dérive : &lt; 1%</li> <li>• Température ambiante : 0°C à 50°C</li> </ul>	NC	NC

Principe n°3 in situ (Néphélométrie) Sonde 6600, 6600V2 & 6600EDS avec moniteur 6500 (YSI)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Certifié mCERTS <sup>[6]</sup>.</li> <li>• Facilité d'emploi.</li> <li>• Faible coût.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• <u>Moniteur 6500</u> : <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système d'alarme intégré.</li> <li>- Données transmissibles.</li> <li>- Système robuste.</li> <li>- Sonde délocalisable jusqu'à 70 mètres en utilisant des boîtiers de jonction.</li> </ul> </li> <li>• <u>Sonde 6600 et 6600V2</u> : <ul style="list-style-type: none"> <li>- Grande autonomie (75 jours).</li> <li>- Enregistrement des données (150 000 lectures).</li> <li>- Système autonettoyant.</li> </ul> </li> <li>• <u>Sonde 6600EDS</u> : <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système robuste.</li> <li>- Système autonettoyant.</li> <li>- Adapté à une surveillance sur le long terme.</li> <li>- Capteurs remplaçables sur le terrain.</li> </ul> </li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interférences si présence de fortes teneurs en substances dissoutes, de bulles d'air ou si effluent coloré (bleu).</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée réglementaire.</li> </ul>	
Gamme certifiée par le mCERTS <sup>[6]</sup>		Spécifications techniques du mCERTS <sup>[6]</sup>	
0 à 500 NTU		LD  NC	LQ  NC
		Sonde 6600EDS : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse sur le terrain : 20-23 secondes.</li> <li>• Erreur moyenne : 2% sur le temps.</li> <li>• Linéarité : 1% sur le temps.</li> <li>• Répétabilité : 1% sur le temps.</li> <li>• Dérive : 1% sur le temps.</li> <li>• Température ambiante : -5°C à 45°C</li> </ul>	

Principe n°3 (Néphélométrie) Sonde 6820, 6820V2, 6920 & 6920V2 avec moniteur 6500 (YSI)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Certifié mCERTS <sup>[7]</sup>.</li> <li>• Facilité d'emploi.</li> <li>• Faible coût.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• <u>Moniteur 6500</u> : <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système d'alarme intégré.</li> <li>- Données transmissibles.</li> <li>- Système robuste.</li> <li>- Sonde délocalisable jusqu'à 70 mètres en utilisant des boîtiers de jonction.</li> </ul> </li> <li>• <u>Sonde 6820 et 6920</u> : <ul style="list-style-type: none"> <li>- Applications réalisables à distance.</li> <li>- Capteurs remplaçables sur le terrain.</li> <li>- Enregistrement des données (150 000 lectures).</li> <li>- Autonomie de 75 jours.</li> </ul> </li> <li>• <u>Sonde 6820V2 et 6920V2</u> : <ul style="list-style-type: none"> <li>- Enregistrement des données (150 000 lectures).</li> <li>- Autonomie de 75 jours.</li> <li>- Système autonettoyant.</li> <li>- Capteurs remplaçables sur le terrain.</li> <li>- Enregistrement autonome sur site possible.</li> </ul> </li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interférences si présence de fortes teneurs en substances dissoutes, de bulles d'air ou si effluent coloré (bleu).</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée réglementaire.</li> </ul>	
Gamme certifiée par le mCERTS <sup>[7]</sup>	Spécifications techniques du mCERTS <sup>[7]</sup>	LD	LQ
0 à 500 NTU	<u>Sonde 6600EDS</u> : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse sur le terrain : 20-23 secondes.</li> <li>• Erreur moyenne : 2% sur le temps.</li> <li>• Linéarité : 1% sur le temps.</li> <li>• Répétabilité : 1% sur le temps.</li> <li>• Dérive : 1% sur le temps.</li> <li>• Température ambiante : -5°C à 45°C</li> </ul>	NC	NC

Principe n°3 in situ (Néphélométrie) <b>Sonde 600 XL, 600XL V2, 600XLM, 600XLM V2 &amp; 600 OMS avec moniteur 6500 (YSI)</b>			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Certifié mCERTS <sup>[8]</sup>.</li> <li>• Facilité d'emploi.</li> <li>• Faible coût.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• <u>Moniteur 6500</u> : <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système d'alarme intégré.</li> <li>- Données transmissibles.</li> <li>- Système robuste.</li> <li>- Sonde délocalisable jusqu'à 70 mètres en utilisant des boîtiers de jonction.</li> </ul> </li> <li>• <u>Sonde 600XL et 600XLM</u>: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Applications réalisables à distance.</li> <li>- Capteurs remplaçables sur le terrain.</li> <li>- Enregistrement des données (150 000 lectures ou sur 30 jours).</li> </ul> </li> <li>• <u>Sonde 600XL V2 et 600XLM V2</u> : <ul style="list-style-type: none"> <li>- Système autonettoyant.</li> <li>- Capteurs remplaçables sur le terrain.</li> <li>- Enregistrement autonome sur site possible.</li> </ul> </li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilisation d'un réactif cancérigène (formazine).</li> <li>• Interférences si présence de fortes teneurs en substances dissoutes, de bulles d'air ou si effluent coloré (bleu).</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à une méthode de référence.</li> <li>• Recalage régulier.</li> </ul>	
Gamme certifiée par le mCERTS <sup>[8]</sup>		Spécifications techniques du mCERTS <sup>[8]</sup>	
0 à 500 NTU		<u>Sonde 6600EDS</u> : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse sur le terrain : 20-23 secondes.</li> <li>• Erreur moyenne : 2% sur le temps.</li> <li>• Linéarité : 1% sur le temps.</li> <li>• Répétabilité : 1% sur le temps.</li> <li>• Dérive : 1% sur le temps.</li> <li>• Température ambiante : -5°C à 45°C</li> </ul>	
		LD	LQ
		NC	NC
<p>[1] Selon l'arrêté du 31/01/2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets (valeurs pour matières en suspension)</p> <p>[2] Selon l'arrêté du 07/07/2009 relatif aux modalités d'analyse dans l'air et dans l'eau dans les ICPE et aux normes de référence.</p> <p>[3] NF EN ISO 7027, Détermination de la turbidité.</p> <p>[4] Certification disponible sur internet : <a href="http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC10018000.pdf">http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC10018000.pdf</a></p> <p>[5] Certification disponible sur internet : <a href="http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC06008301.pdf">http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC06008301.pdf</a></p> <p>[6] Certification disponible sur internet : <a href="http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC08013202.pdf">http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC08013202.pdf</a></p> <p>[7] Certification disponible sur internet : <a href="http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC08013302.pdf">http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC08013302.pdf</a></p> <p>[8] Certification disponible sur internet : <a href="http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC08013402.pdf">http://www.siraenvironmental.com/UserDocs/MCERTS/MC08013402.pdf</a></p>			

## P8\_Indexe phénol

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	Aucun, paramètre indiciaire
Code SANDRE	1440
Point de fusion	
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	
Caractéristique mesurée	mg/L Phénol
VLE	20 kg/an <sup>[1]</sup>

### Principe de la mesure

#### Principes

Techniques normalisées réglementaires : XP T90-109 <sup>[2] [3]</sup>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	***	<b>Incertitude</b>	****
--	-----------------	-------	--------------------------	-----	--------------------	------

#### **Principe n°1 : Distillation et mesure spectrophotométrique**

Séparation des phénols par distillation, après acidification par de l'acide phosphorique (pH 1,5) en présence de sulfate de cuivre et de chlorure de sodium. Passage en milieu alcalin (pH = 9,1 ± 0,1) et développement, en présence de ferri-cyanure de potassium, d'une coloration avec l' amino-4 antipyrine. Mesure spectrophotométrique soit après extraction chloroformique du composé coloré formé à 460 nm (indices phénols < 0,5 mg/l) ou soit sans extraction à 510 nm (indices phénols >0,5 mg/l).

Technique normalisée : NF EN ISO 14402 <sup>[4]</sup>	Maturité	*****	Auto surveillance	***	Incertitude	****
<p><b>Principe n°2 : Analyse en flux (sans distillation), avec extraction puis mesure spectrophotométrique</b>  L'échantillon est amené dans un flux vecteur en continu et mélangé aux solutions d' amino-4 antipyrine et de peroxydisulfate de potassium s'écoulant également en continu. Les composés phénoliques de l'échantillon sont oxydés par le peroxydisulfate de potassium, les quinones qui en résultent réagissent avec l' amino-4 antipyrine en formant des produits de condensation colorés. Ces derniers sont extraits de la phase aqueuse par le chloroforme dans une unité d'extraction en flux. La phase chloroforme est séparée à l'aide d'un séparateur de phases, l'absorbance de la phase organique étant mesurée par spectrométrie dans un spectromètre de flux entre 470 nm et 475 nm.</p>						
<p><b>Principe n°3 : Analyse en flux (avec distillation), sans extraction puis mesure spectrophotométrique</b>  L'échantillon est amené dans un flux vecteur continu, mélangé à l'acide phosphorique, puis distillé en ligne à pH 1,4. Le distillat contenant les composés phénoliques volatils à la vapeur est ensuite mélangé aux solutions s'écoulant sans interruption d' amino-4 antipyrine et d'hexacyanoferrate(III) de potassium. Les composés phénoliques présents dans le distillat sont oxydés par l'hexacyanoferrate(III) et les quinones qui en résultent réagissent à l' amino-4 antipyrine en formant des produits de condensation de couleur jaune, mesurés par spectrométrie dans un spectromètre de flux entre 505 nm et 515 nm.</p>						
Caractéristiques des principes						
Principes	Points forts		Points sensibles		Gamme	
Principe n° 1 (Distillation)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Interférences dues aux sulfures éliminées par l'ajout du sulfate de cuivre, qui joue aussi le rôle d'inhibiteur de l'action bactérienne</li> <li>• La distillation permet de réduire les interférences dues à la turbidité ou à la coloration ainsi que celles dues à la présence de sels.</li> <li>• La distillation à pH 1,5 permet d'éviter l'interférence de certaines amines aromatiques et d'éviter la formation d'hydroxyde de cuivre qui pourrait oxyder les phénols.</li> <li>• Méthode avec extraction au chloroforme pour les indices phénols inférieurs à 0,5 mg/L.</li> <li>• Méthode sans extraction au chloroforme pour les indices phénols supérieurs à 0,5 mg/L.</li> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les composés phénolés dans lesquels la position para est occupée, ne réagissent pas (ou ne réagissent pas quantitativement) avec l' amino-4 antipyrine.</li> <li>• Interférences dues à la présence de bactéries décomposant le phénol, de substances oxydantes ou réductrices et à des conditions de forte alcalinité.</li> <li>• Interférences des huiles et du goudron, des composés sulfureux, des amines et des détergents.</li> <li>• Utilisation de réactifs dangereux (phénol, chloroforme, acide).</li> <li>• Méthode d'analyse longue.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>		<p>Teneur supérieure à 0,5 mg/L (sans extraction)</p> <p>0,025 à 0,5 mg/L (avec extraction)</p>	

Principe n°2 (Analyse en flux sans distillation)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Les échantillons troubles n'interfèrent pas.</li> <li>• Méthode automatisée.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interférences des amines aromatiques, de la couleur et des détergents.</li> <li>• Interférences si pH &lt;10 après ajout des réactifs.</li> <li>• Filtration nécessaire si les tubes de circulation peuvent se boucher.</li> <li>• Utilisation de réactifs dangereux (phénol, chloroforme, acide).</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	0,01 mg/L à 1 mg/L sur échantillons non dilués	
Principe n°3 (Analyse en flux sans extraction)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Automatisation possible de l'étape de distillation.</li> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> <li>• Pas de perturbations des échantillons troubles ou colorés.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interférences des amines aromatiques, des détergents.</li> <li>• Obstruction du système de distillation si présence de sels avec une teneur supérieure à 10 g/L.</li> <li>• Filtration nécessaire si les tubes de circulation peuvent se boucher.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	0,01 mg/L à 1 mg/L sur échantillons non dilués	
Applicabilité				
Techniques de mesure	Principe possible	Principaux Fournisseurs	Adresse Internet	Exemples de références d'appareillage
Mesurage in situ				
Prélèvement extractif- Mesurage en ligne	N°1 (Distillation)	• Anhydre	• <a href="http://www.anhydre.eu">http://www.anhydre.eu</a>	• Micromac Index Phénol
Prélèvement extractif- Mesurage en laboratoire	N°1 (Distillation) N°2 (Analyse en flux sans distillation) N°3 (Analyse en flux sans extraction)			

Caractéristiques des appareillages de terrain			
Principe n°3 (Analyse en flux sans extraction) <b>Micromac Index Phénol (Anhydre)</b>			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Robuste et fiable</li> <li>• Mesures directes</li> <li>• Mise en évidence d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Facile à installer</li> <li>• Calibration automatique</li> <li>• Appareil autonome, entretien minime, coût d'utilisation et de rejet réduit</li> <li>• Utilisation minimale en réactifs, préparation rapide</li> <li>• Utilisation facile et conviviale sans formation spéciale</li> <li>• Système d'alarme intégré.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les composés phénolés dans lesquels la position para est occupée, ne réagissent pas (ou ne réagissent pas quantitativement) avec l' amino-4 antipyrine.</li> <li>• Interférences dues à la présence de bactéries décomposant le phénol, de substances oxydantes ou réductrices et à des conditions de forte alcalinité.</li> <li>• Interférences des huiles et du goudron, des composés sulfureux, des amines et des détergents.</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée réglementaire.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
0–100/200/500 ppb Phénol, gammes plus fortes disponibles avec dilution	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Durée de mesure: 10 minutes.</li> <li>• Répétitivité : meilleure que 4%</li> <li>• Remplacement des réactifs toutes les 3 à 4 semaines en fonction de la température.</li> </ul>	Meilleure que 4% de la pleine échelle	NC
<p>[1] Selon l'arrêté du 31/01/2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets. (Phénol en tant que C total)</p> <p>[2] Selon l'arrêté du 07/07/2009 relatif aux modalités d'analyse dans l'air et dans l'eau dans les ICPE et aux normes de référence.</p> <p>[3] XP T90-109, Détermination de l'indice phénol.</p> <p>[4] NF EN ISO 14402, Détermination de l'indice phénol par analyse en flux (FIA et CFA).</p>			



## P9\_Hydrocarbures Totaux

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	Aucun, paramètre indiciaire
Code SANDRE	7154
Point de fusion	
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	
Caractéristique mesurée	mg/L
VLE	5 mg/L <sup>[1]</sup> 10 000 kg/an <sup>[2]</sup>

### Principe de la mesure

#### Principes

<b>Technique normalisée réglementaire : NF EN ISO 9377-2</b> <sup>[3] [4] [5]</sup>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	**	<b>Incertitude</b>	****
<p><b>Principe n°1 : Extraction au solvant et GC (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)</b>            Extraction de l'échantillon d'eau à l'aide d'un agent d'extraction. Elimination des substances polaires par purification avec du Florisil. Analyse d'une aliquote purifiée par chromatographie capillaire, en utilisant une colonne non polaire et un détecteur à ionisation de flammes (FID). Mesurage de l'aire totale des pics. Mesurage de l'aire totale de pics entre le n-décane et le n-tétracontane. Quantification de la concentration en huiles minérales par rapport à un étalon externe composé de deux huiles minérales spécifiées. Calcul de l'indice hydrocarbure.</p>						
<b>Technique normalisée réglementaire : XP T90-124</b> <sup>[3] [4] [6]</sup>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	**	<b>Incertitude</b>	****
<p><b>Principe n°2 : Méthode par GC de l'espace de tête statique avec détection par ionisation de flamme (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>)</b>            Un volume déterminé d'échantillon d'eau non filtrée, dopée en n-pentane et n-undécane est chauffé à une température spécifiée, permettant d'obtenir un ratio C5/C11 compris entre 0,7 et 1,3, dans un flacon à septum étanche aux gaz. Après équilibre entre les deux phases, une aliquote de la phase gazeuse est transférée dans un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.</p>						

Techniques non normalisées	Maturité	**	Auto surveillance	***	Incertitude	**
<p><b>Principe n°3 : UV-Fluorescence</b> Analyse par fluorescence après soumission à un rayonnement UV. L'intensité lumineuse est proportionnelle à la concentration en hydrocarbures.</p>						
<p><b>Principe n°4: Mesure optique par infrarouge</b> Mesure, à partir d'une source infrarouge, de la lumière diffusée.</p>						
<p><b>Principe n°5 : Extraction et analyse dans l'infrarouge</b> Les hydrocarbures présents dans l'échantillon subissent une extraction par un solvant spécifique. Le solvant chargé en hydrocarbures est séparé de la phase aqueuse. La concentration des hydrocarbures totaux dissous dans le solvant s'effectue par absorbance dans l'IR.</p>						
Caractéristiques des principes						
Principes	Points forts	Points sensibles			Gamme	
Principe n° 1 (C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Quantification C<sub>10</sub> à C<sub>40</sub> fine.</li> <li>Méthode juste et précise (étalon de contrôle, blanc).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nécessité de compléter cette méthode avec la méthode présentée par la norme XP T90-124 (Quantification &lt; C<sub>10</sub> impossible).</li> <li>La concentration en masse de la graisse dans l'échantillon ne doit pas dépasser 150 mg/L pour les colonnes de purification.</li> <li>Perte de rendement en présence de substances tensio-actives.</li> <li>Interférences des composés de faible polarité et des concentrations élevées de substances polaires.</li> <li>Coût élevé.</li> <li>Quantification &lt; C<sub>10</sub> impossible.</li> <li>Phase de purification sur Florisil obligatoire pour éliminer les substances polaires.</li> <li>Ne pas utiliser de matières plastiques.</li> <li>Contamination possible lors des opérations de prélèvement (faire un blanc d'atmosphère) et au laboratoire (blanc analytique).</li> <li>Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>			Teneur en hydrocarbures supérieure à 0,1 mg/L	

Principe n°2 (C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les interférences dues aux matières en suspension ou aux émulsifiants sont moins fréquentes avec la méthode d'analyse d'espace de tête.</li> <li>• Quantification C<sub>5</sub> à C<sub>11</sub> fine.</li> <li>• Méthode juste et précise (étalon de contrôle, blanc).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessité de compléter cette méthode avec la méthode présentée par la norme NF EN ISO 9377-2 (Quantification impossible de la teneur en hydrocarbures C<sub>10</sub> à C<sub>40</sub>).</li> <li>• Une perte de rendement peut se produire en présence d'une grande quantité d'agents de surface</li> <li>• Interférences des COV de l'air ambiant.</li> <li>• La présence d'une seconde phase liquide empêche l'utilisation de la méthode d'espace de tête.</li> <li>• Les solvants peuvent modifier l'équilibre normal avec la phase gazeuse.</li> <li>• Ne pas utiliser de matières plastiques.</li> <li>• Contamination possible lors des opérations de prélèvement (faire un blanc d'atmosphère) et au laboratoire (blanc analytique).</li> <li>• Coût élevé.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	Teneur en hydrocarbures supérieure à 30µg/L et teneur en MES inférieure à 500 mg/L
Principe n°3 (UV-Fluorescence)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Pas de réactifs utilisés.</li> <li>• Peu coûteux, par rapport aux méthodes normalisées.</li> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation aux méthodes normalisées réglementaires.</li> <li>• Recalage régulier avec les méthodes normalisées réglementaires.</li> <li>• Ne donne pas d'informations sur le type d'hydrocarbures dosés, méthode non spécifique.</li> <li>• Interférences de la turbidité et de la coloration des échantillons.</li> </ul>	NC
Principe n°4 (Mesure optique par IR)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Pas de réactifs utilisés.</li> <li>• Peu coûteux, par rapport aux méthodes normalisées.</li> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation aux méthodes normalisées réglementaires.</li> <li>• Recalage régulier avec les méthodes normalisées réglementaires.</li> <li>• Ne donne pas d'informations sur le type d'hydrocarbures dosés, méthode non spécifique.</li> <li>• Interférences de la turbidité et de la coloration des échantillons.</li> <li>• Ne pas utiliser de matières plastiques.</li> </ul>	NC
Principe n° 5 (Extraction et analyse dans l'IR)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Peu coûteux, par rapport aux méthodes normalisées.</li> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ne couvre pas tout le domaine de quantification des hydrocarbures (C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>) comme le demande la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation aux méthodes normalisées réglementaires.</li> <li>• Recalage régulier avec les méthodes normalisées réglementaires.</li> <li>• Utilisation et destruction de réactifs dangereux (solvant).</li> <li>• Ne pas utiliser de matières plastiques.</li> </ul>	NC

Applicabilité				
Techniques de mesure	Principe possible	Principaux Fournisseurs	Adresse Internet	Exemples de référence d'appareillage
Mesurage in situ				
Prélèvement extractif - Mesurage en ligne	N°3 (UV-Fluorescence)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyse en ligne (ANAEL)</li> <li>Arelco</li> <li>Hocer</li> <li>Metrohm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><a href="http://www.analyse-en-ligne.com">http://www.analyse-en-ligne.com</a></li> <li><a href="http://www.arelco.fr">http://www.arelco.fr</a></li> <li><a href="http://www.hocer.com">http://www.hocer.com</a></li> <li><a href="http://www.metrohm.fr">http://www.metrohm.fr</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hydrosens 2410</li> <li>Hydrosens 3410</li> <li>W800</li> <li>AQUAPOD LIGHT UV + Fluo</li> <li>HCmeter</li> </ul>
	N°4 (Mesure optique par IR)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Seres Environnement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><a href="http://www.seres-france.com">http://www.seres-france.com</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>BWAM S751 OPAL</li> </ul>
	N°5 (Extraction et analyse dans l'IR)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Horiba</li> <li>Seres Environnement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><a href="http://www.horiba.com/fr">http://www.horiba.com/fr</a></li> <li><a href="http://www.seres-france.com">http://www.seres-france.com</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>OCMA-25</li> <li>GreenDhir</li> </ul>
Prélèvement extractif - Mesurage en laboratoire	N°1 et N°2 (C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> ) (C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> )			

Caractéristiques des appareillages de terrain			
Principe n°3 (UV-Fluorescence) Hydrosens 2410 (ANAEL)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Technologie simple.</li> <li>• Pas de contact entre l'échantillon, source UV et le détecteur.</li> <li>• Compensation automatique de la température, du zéro (vieillesse de la lampe) et de l'énergie lumineuse.</li> <li>• Suivi de la durée de vie de la lampe.</li> <li>• Pas d'utilisation de réactifs.</li> <li>• Faible maintenance.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Présence d'un système d'alarme.</li> <li>• Pas d'arrêt durant les maintenances.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interférences de la turbidité et de la coloration des échantillons. Les matières en suspension dans l'effluent doivent être &lt; 400 mg/L.</li> <li>• La composition de l'effluent doit rester stable.</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation aux méthodes normalisées réglementaires.</li> <li>• Recalage régulier avec les méthodes normalisées réglementaires.</li> <li>• Ne pas utiliser de matières plastiques.</li> <li>• Ne donne pas d'informations sur le type d'hydrocarbures dosés, méthode non spécifique.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
0-10 à 2000 ppm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reproductibilité : +/-1%.</li> <li>• Précision : +/- 0,1 ppm sous conditions stables.</li> <li>• Résolution : 0,1 ppm.</li> <li>• Temps d'analyse : moyenne sur 1 sec (50 lectures/sec).</li> </ul>	NC	NC

Principe n°4 (Mesure optique par IR) <b>OPAL</b> (Seres Environnement)			
<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Pas de réactifs.</li> <li>• Présence d'un système d'alarme.</li> <li>• Auto-compensation de la turbidité.</li> <li>• Système automatisé.</li> <li>• Autonettoyage de la cuve de mesure.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation aux méthodes normalisées réglementaires.</li> <li>• Recalage régulier avec les méthodes normalisées réglementaires.</li> <li>• Ne donne pas d'informations sur le type d'hydrocarbures dosés, méthode non spécifique.</li> <li>• Applicable lorsque la concentration en matières en suspension est &lt; à 100 mg/l.</li> <li>• Ne pas utiliser de matières plastiques.</li> </ul>	
<b>Gamme</b>	<b>Spécifications techniques du constructeur</b>	<b>LD</b>	<b>LQ</b>
0-10 à 0-500 ppm (Autres gammes sur demande)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Durée de mesure : &lt; 3 secondes.</li> <li>• Précision : 1 à 2% du bout de la plage.</li> <li>• Répétabilité : 1 à 2% du bout de la plage.</li> </ul>	NC	NC

**Principe n°5 (Extraction et analyse dans l'IR) GreenDhir (Serres Environnement)**

<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement</li> <li>• Solvant conforme à la réglementation REACH.</li> <li>• Régénération du solvant efficace.</li> <li>• Retraitement des déchets pris en charge.</li> <li>• Système d'alarme.</li> <li>• Zéro automatique programmable.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation aux méthodes normalisées réglementaires.</li> <li>• Recalage régulier avec les méthodes normalisées réglementaires.</li> <li>• Ne donne pas d'informations sur le type d'hydrocarbures dosés, méthode non spécifique.</li> <li>• Utilisation et destruction de réactifs dangereux (solvant).</li> <li>• Filtration nécessaire.</li> <li>• Biais infrarouge.</li> <li>• Ne pas utiliser de matières plastiques.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	
<b>Gamme</b>	<b>Spécifications techniques du constructeur</b>	<b>LD</b>	<b>LQ</b>
0-10 mg/L 0-30 mg/L 0-100 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cycle de mesure : 15 minutes.</li> <li>• Réponse : 20 minutes.</li> <li>• Précision : +/- 3% du bout de la plage.</li> <li>• Répétabilité : +/- 2% du bout de la plage.</li> <li>• Zéro de référence tous les 3 mois et avant chaque étalonnage / démontage de la cuve de mesure.</li> <li>• Calibration tous les 3 mois.</li> <li>• Maintenance au maximum tous les 3 mois pour le système de régénération du solvant.</li> </ul>	0,3 mg/L (Sur la plage 0-10 mg/L)	NC
<p>[1] Selon l'arrêté du 20/09/2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux.</p> <p>[2] Selon l'arrêté du 31/01/2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets.</p> <p>[3] Selon l'arrêté du 07/07/2009 relatif aux modalités d'analyse dans l'air et dans l'eau dans les ICPE et aux normes de référence.</p> <p>[4] Les normes NF EN ISO 9377-2 et XP T90-124 doivent être mises en œuvre conjointement afin d'obtenir la teneur en hydrocarbure.</p> <p>[5] NF EN ISO 9377-2, Détermination de l'indice hydrocarbure, Partie 2 : Méthode par extraction au solvant et chromatographie en phase gazeuse.</p> <p>[6] XP T90-124, Détermination de l'indice hydrocarbure volatil, Méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête statique avec détection par ionisation de flamme.</p> <p>NC Non Connue.</p>			

## P10\_Cyanures totaux

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	57-12-5
Code SANDRE	1390
Point de fusion	
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	
Caractéristique mesurée	mg/L CN <sup>-</sup>
VLE	50 kg/an <sup>[1]</sup>

### Principe de la mesure

#### Principes

<b>Technique normalisée réglementaire : NF T90-107<sup>[2][3]</sup></b>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	***	<b>Incertitude</b>	****
---	-----------------	-------	--------------------------	-----	--------------------	------

#### **Principe n°1 : Libération et récupération du cyanure d'hydrogène – Indice cyanure**

Décomposition des cyanures complexes par chauffage à reflux en présence de sulfate de cuivre (II), de chlorure d'étain (II) et d'acide sulfurique, et entraînement par un courant gazeux de l'acide cyanhydrique libéré qui est recueilli dans une solution d'hydroxyde de sodium.

Mesurage spectrophotométrique, à une longueur d'onde de 620 nm environ, de l'absorbance du complexe formé après addition de chloramine T et de réactif pyridine-phényl-1-méthyl-3-pyrazolone ou mesurage par couplage chromatographique ionique/détection électrochimique.

<b>Technique normalisée : pr NF EN ISO 14403<sup>[4]</sup></b>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	***	<b>Incertitude</b>	****
--	-----------------	-------	--------------------------	-----	--------------------	------

#### **Principe n°2 : Analyse en flux continu (FIA et CFA)**

Décomposition des cyanures complexes à pH=3,8 dans un flux continu sous rayons UV de longueur d'onde > 290 nm. Le cyanure d'hydrogène obtenu est séparé par distillation à 125°C ou par diffusion gazeuse à 30°C à travers une membrane hydrophobe.

Dosage spectrométrique ( $\lambda=600 \pm 10$  nm) reposant sur la réaction du cyanure avec la chloramine-T. Formation de chlorure de cyanogène, qui réagit à l'acide pyridine-4-carbonique et à l'acide diméthyl-1,3-barbiturique pour former une coloration rouge.



<b>Technique normalisée : ISO 6703-1 <sup>[5]</sup></b>	<b>Maturité</b>	***	<b>Auto surveillance</b>	***	<b>Incertitude</b>	****
<p><b>Principe n°3 : Méthode spectrométrique à la pyridine et à l'acide barbiturique</b>          Chauffage en présence d'acide chlorhydrique et d'ions Cu(II). Entraînement du cyanure d'hydrogène dans un absorbeur contenant une solution d'hydroxyde de sodium. Réaction avec la chloramine-T, avec formation de chlorure de cyanogène.          Mesure spectrométrique à 578 nm après réaction avec de la pyridine et de l'acide barbiturique pour former un complexe de couleur rouge.</p>						
<p><b>Principe n°4 : Titrimétrie par effet Tyndall</b>          Chauffage en présence d'acide chlorhydrique et d'ions Cu(II). Entraînement du cyanure d'hydrogène dans un absorbeur contenant une solution d'hydroxyde de sodium. Réaction entre le nitrate d'argent et les ions cyanures pour former un complexe d'ions argento-cyanures, qui en présence d'un excès d'ions d'argent conduit à la formation du cyanure d'argent. Ajout d'iodure de potassium pour mieux visualiser l'équilibre. La formation d'iodure d'argent est mis en évidence par l'effet Tyndall.</p>						
<p><b>Principe n°5 : Titrimétrie par indicateur</b>          Chauffage en présence d'acide chlorhydrique et d'ions Cu(II). Entraînement du cyanure d'hydrogène dans un absorbeur contenant une solution d'hydroxyde de sodium. Titrage du contenu de l'absorbeur avec du nitrate d'argent. Les ions argent, en excès, vont former un complexe rouge avec la (diméthyl-amino-4-benzylidène)-5-rhodanine.</p>						
<b>Caractéristiques des principes</b>						
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>	<b>Points sensibles</b>			<b>Gamme</b>	
Principe n° 1 (Réglementaire)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Permet de doser la totalité des cyanures alcalins A (CN)<sub>x</sub> et une fraction importante de la plupart des cyanures métalliques doubles A<sub>y</sub> M (CN)<sub>x</sub> où A est un ion alcalin et M un métal.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode manuelle, longue à mettre en œuvre (2h30).</li> <li>• Cyanates et thiocyanates non dosés.</li> <li>• La présence de sulfures en fortes concentrations peut perturber le développement de la coloration ou le système chromatographique.</li> <li>• La présence d'acides gras peut provoquer des interférences pour la méthode spectrophotométrique.</li> <li>• Performance du système de distillation (rendement &gt; 90%).</li> <li>• Toxicité des réactifs et des produits utilisés nécessitant un équipement de laboratoire (hottes).</li> <li>• Délai de conservation des réactifs préparés (1 jour).</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>			Teneur supérieure à 0,01 mg/L CN <sup>-</sup>	

<p>Principe n°2 (Flux continu)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Méthode automatique dans un dispositif en flux.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interférences des agents oxydants (chlore), des sulfures, des sulfites, des nitrites, des composés carbonyliques, des aldéhydes et du thiocyanate.</li> <li>• Interférences des sels ayant une concentration &gt; 10 g/L.</li> <li>• Elimination des particules &gt; 0,1 mm.</li> <li>• Obstruction des tubes de circulation en présence de sels et de particules.</li> <li>• Délai de conservation des réactifs préparés (1 semaine).</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	<p>10 à 100 µg/L CN<sup>-</sup> (CFA) et 20 µg/l à 200 µg/l CN<sup>-</sup> (FIA)</p>
<p>Principe n° 3 (Acide barbiturique)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode manuelle, longue à mettre en œuvre.</li> <li>• Méthode non applicable sur des échantillons troubles ou colorés ; si des oxydes d'azote ou du dioxyde de soufre atteignent l'adsorbent.</li> <li>• Interférences des ions sulfures, polysulfures, sulfites, thiosulfates, thiocyanates, cyanates, carbonates, nitrates, nitrites, ammonium, fer(II), fer(III), argent, mercure, perborates et chromates.</li> <li>• Interférences du phénol, de l'acide propionique, de l'anthracène, du naphthalène, des aldéhydes, du pipéronal, de la pyridine, du pyrrole, du chlore, du soufre et du peroxyde d'hydrogène.</li> <li>• Interférences des acides gras.</li> <li>• Les complexes cobalt-cyanures et certains composés organocyanurés sont faiblement décomposés.</li> <li>• La minéralisation ne fonctionne pas sur les cyanhydrines.</li> <li>• Délai de conservation des réactifs préparés (1 semaine).</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	<p>0,002 à 0,025 mg de cyanure</p>

<p>Principe n°4 (Titrimétrie Tyndall)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode inutilisable si l'échantillon est trouble ou coloré.</li> <li>• Interférences des ions sulfures, polysulfures, sulfites, thiosulfates, thiocyanates, cyanates, carbonates, nitrates, nitrites, ammonium, fer(II), fer(III), argent, mercure, perborates et chromates.</li> <li>• Interférences du phénol, de l'acide propionique, de l'anthracène, du naphthalène, des aldéhydes, du pipéronal, de la pyridine, du pyrrole, du chlore, du soufre et du peroxyde d'hydrogène.</li> <li>• Interférences des acides gras.</li> <li>• Les complexes cobalt-cyanures et certains composés organocyanurés sont faiblement décomposés.</li> <li>• La minéralisation ne fonctionne pas sur les cyanhydrines.</li> <li>• Formation des opérateurs à l'évaluation de l'effet Tyndall : nécessité d'intercalibration en cas d'opérateurs multiples.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	<p>Teneur &gt; 0,005 mg CN<sup>-</sup></p>
<p>Principe n°5 (Titrimétrie indicateur)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode inutilisable si l'échantillon est trouble ou fortement coloré.</li> <li>• Interférences des ions sulfures, polysulfures, sulfites, thiosulfates, thiocyanates, cyanates, carbonates, nitrates, nitrites, ammonium, fer(II), fer(III), argent, mercure, perborates et chromates.</li> <li>• Interférences du phénol, de l'acide propionique, de l'anthracène, du naphthalène, des aldéhydes, du pipéronal, de la pyridine, du pyrrole, du chlore, du soufre et du peroxyde d'hydrogène.</li> <li>• Interférences des acides gras.</li> <li>• Les complexes cobalt-cyanures et certains composés organocyanurés sont faiblement décomposés.</li> <li>• La minéralisation ne fonctionne pas sur les cyanhydrines.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	<p>Teneur &gt; 0,05 mg CN<sup>-</sup></p>

Applicabilité				
Techniques de mesure	Principe possible	Principaux Fournisseurs	Adresse Internet	Exemples de références d'appareillage
Mesurage in situ				
Prélèvement extractif- Mesurage en ligne	N°3 (Acide barbiturique)	• Anhydre	• <a href="http://www.anhydre.eu">http://www.anhydre.eu</a>	• Micromac Cyanure
Prélèvement extractif- Mesurage en laboratoire	N°1 (Réglementaire) N°2 (Flux continu) N°3 (Acide barbiturique) N°4 (Titrimétrie Tyndall) N°5 (Titrimétrie indicateur)			

Caractéristiques des appareillages de terrain			
Principe n°3 (Acide barbiturique) Micromac Cyanure (Anhydre)			
Points forts	Points sensibles		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Appliqué au secteur industriel.</li> <li>• Installation simple.</li> <li>• Calibration automatique.</li> <li>• Dilution automatique.</li> <li>• Système d'alarme intégré.</li> <li>• Fonctionnement totalement automatique.</li> <li>• Faible maintenance.</li> <li>• Pas de formation particulière requise.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode non applicable sur des échantillons troubles ou colorés ; si des oxydes d'azote ou du dioxyde de soufre atteignent l'adsorbent.</li> <li>• Interférences des ions sulfures, polysulfures, sulfites, thiosulfates, thiocyanates, cyanates, carbonates, nitrates, nitrites, ammonium, fer(II), fer(III), argent, mercure, perborates et chromates.</li> <li>• Interférences du phénol, de l'acide propionique, de l'anthracène, du naphthalène, des aldéhydes, du pipéronal, de la pyridine, du pyrrole, du chlore, du soufre, du peroxyde d'hydrogène et des acides gras.</li> <li>• Les complexes cobalt-cyanures et certains composés organocyanurés sont faiblement décomposés.</li> <li>• La minéralisation ne fonctionne pas sur les cyanhydrines.</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à la méthode normalisée réglementaire.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée réglementaire.</li> </ul>		
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
0-0,5 à 300 ppm CN <sup>-</sup> (Autre sur demande)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Durée de mesure: 8-10 minutes.</li> <li>• Répétabilité: meilleure que 2%.</li> <li>• Remplacement des réactifs toutes les 3 à 4 semaines en fonction de la température.</li> </ul>	Meilleure que 2% de la pleine échelle (calculée suivant EPA)	NC
[1] Selon l'arrêté du 31/01/2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets. [2] NF T90-107, Détermination de l'indice cyanure. [3] NF EN ISO 14403, Dosage des cyanures totaux et des cyanures libres par analyse en flux continu. Partie 1 - FIA (analyse avec injection de flux ), Partie 2 - CFA (analyse en flux continu) [4] ISO 6703-1, Dosage des cyanures, Partie 1: Dosage des cyanures totaux. NC Non Connu			

# P11\_Cyanures libres

## Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	57-12-5
Code SANDRE	1084
Point de fusion	
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	
Caractéristique mesurée	mg/L CN <sup>-</sup>
VLE	0,1 mg/L <sup>[1]</sup>

## Principe de la mesure

### Principes

<b>Technique normalisée :</b> NF EN ISO 14403 <sup>[2]</sup>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	***	<b>Incertitude</b>	****
---	-----------------	-------	--------------------------	-----	--------------------	------

#### Principe n°1 : Analyse en flux continu (FIA et CFA)

La lampe UV utilisée pour la détermination des cyanures totaux est éteinte lors de la détermination des cyanures libres.

En FIA, la décomposition thermique est réalisée avec un tampon acide citrique/succinique.

En CFA, lors de la distillation à pH 3,8 pour la séparation du cyanure hydrogène, une solution de sulfate de zinc est ajoutée de manière à précipiter tous les cyanures de fer présents sous forme de complexe de cyanoferrate de zinc.

Ensuite, libération du cyanure du complexe de nickel à l'aide d'une solution de tétraéthylènpentamine.

Le dosage spectrométrique (à  $\lambda=600 \pm 10$  nm) repose sur la réaction du cyanure avec la chloramine-T en formant du chlorure de cyanogène, qui réagit à l'acide pyridine-4-carbonique et à l'acide diméthyl-1,3-barbiturique pour former une coloration rouge.

<b>Technique normalisée :</b> ISO 6703-2 <sup>[3]</sup>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	***	<b>Incertitude</b>	****
--	-----------------	-------	--------------------------	-----	--------------------	------

#### Principe n°2: Méthode spectrométrique à la pyridine et à l'acide barbiturique

Libération du cyanure d'hydrogène à partir de l'échantillon à pH 4 avec du zinc métallique et de l'EDTA.

Entraînement du cyanure d'hydrogène dans un absorbeur contenant de l'hydroxyde de sodium. Réaction avec la chloramine-T, avec formation de chlorure de cyanogène. Mesure spectrométrique à 578 nm après réaction avec de la pyridine et de l'acide barbiturique pour former un complexe de couleur rouge.

**Principe n°3: Titrimétrie par effet Tyndall**

Libération du cyanure d'hydrogène à partir de l'échantillon à pH 4 avec du zinc métallique et de l'EDTA.

Entraînement du cyanure d'hydrogène dans un absorbeur contenant de l'hydroxyde de sodium. Réaction entre le nitrate d'argent et les ions cyanures pour former un complexe d'ions argento-cyanures, qui en présence d'un excès d'ions d'argent conduit à la formation du cyanure d'argent. Ajout d'iodure de potassium pour mieux visualiser l'équilibre. La formation d'iodure d'argent est mise en évidence par l'effet Tyndall.

**Principe n°4: Titrimétrie par indicateur**

Libération du cyanure d'hydrogène à partir de l'échantillon à pH 4 avec du zinc métallique et de l'EDTA.

Entraînement du cyanure d'hydrogène dans un absorbeur contenant de l'hydroxyde de sodium. Titrage du contenu de l'absorbeur avec du nitrate d'argent. Les ions argent, en excès, vont former un complexe rouge avec la (diméthyl-amino-4-benzylidène)-5-rhodanine.

Caractéristiques des principes			
Principes	Points forts	Points sensibles	Gamme
Principe n°1 (Flux continu)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Contrôle de l'absorbance minimale, des rendements du dispositif en flux.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interférences des agents oxydants (chlore), des sulfures, des sulfites, des nitrites, des composés carbonyliques, des aldéhydes et du thiocyanate.</li> <li>• Interférences des sels ayant une concentration &gt; 10 g/L.</li> <li>• Elimination des particules &gt; 0,1 mm.</li> <li>• Obstruction des tubes de circulation en présence de sels et de particules.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	10 à 100 µg/L CN <sup>-</sup> (CFA) et 20 µg/l à 200 µg/l CN <sup>-</sup> (FIA)
Principe n° 2 (Acide barbiturique)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode manuelle, longue à mettre en œuvre.</li> <li>• Méthode non applicable si l'échantillon est trouble ou coloré ; si présence d'oxydes d'azote et de dioxyde de soufre.</li> <li>• Interférences des ions sulfures, polysulfures, sulfites, thiosulfates, thiocyanates, cyanates, carbonates, nitrates, nitrites, ammonium, fer(II), fer(III), argent, mercure, perborates et chromates.</li> <li>• Interférences du phénol, de l'acide propionique, de l'anthracène, du naphthalène, des aldéhydes, du pipéronal, de la pyridine, du pyrrole, du chlore, du soufre et du peroxyde d'hydrogène.</li> <li>• Interférences des prussiates (interférence du cuivre lors du protocole d'élimination des prussiates)</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	0,002 à 0,025 mg de cyanure

<p>Principe n°3 (Titrimétrie Tyndall)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• La séparation des phases peut être accélérée en utilisant une centrifugeuse.</li> <li>• Des échantillons légèrement troublés peuvent être analysés (agitation avec du tétrachlorure de carbone).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode non applicable si l'échantillon est trouble ou coloré.</li> <li>• Interférences des ions sulfures, polysulfures, sulfites, thiosulfates, thiocyanates, cyanates, carbonates, nitrates, nitrites, ammonium, fer(II), fer(III), argent, mercure, perborates et chromates.</li> <li>• Interférences du phénol, de l'acide propionique, de l'antracène, du naphthalène, des aldéhydes, du pipéronal, de la pyridine, du pyrrole, du chlore, du soufre et du peroxyde d'hydrogène.</li> <li>• Interférences des prussiates (interférence du cuivre lors du protocole d'élimination des prussiates).</li> <li>• Formation des opérateurs à l'évaluation de l'effet Tyndall : nécessité d'intercalibration en cas d'opérateurs multiples.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	<p>Teneur &gt; 0,005 mg CN<sup>-</sup></p>
<p>Principe n°4 (Titrimétrie indicateur)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode non applicable si l'échantillon est trouble ou coloré.</li> <li>• Interférences des ions sulfures, polysulfures, sulfites, thiosulfates, thiocyanates, cyanates, carbonates, nitrates, nitrites, ammonium, fer(II), fer(III), argent, mercure, perborates et chromates.</li> <li>• Interférences du phénol, de l'acide propionique, de l'antracène, du naphthalène, des aldéhydes, du pipéronal, de la pyridine, du pyrrole, du chlore, du soufre et du peroxyde d'hydrogène.</li> <li>• Interférences des prussiates (interférence du cuivre lors du protocole d'élimination des prussiates).</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	<p>Teneur &gt; 0,05 mg CN<sup>-</sup></p>



Applicabilité				
Techniques de mesure	Principe possible	Principaux Fournisseurs	Adresse Internet	Exemples de références d'appareillage
Mesurage in situ				
Prélèvement extractif- Mesurage en ligne	N°2 (Acide barbiturique)	• Anhydre	• <a href="http://www.anhydre.eu">http://www.anhydre.eu</a>	• Micromac Cyanure Libre
Prélèvement extractif- Mesurage en laboratoire	N°1 (Flux continu) N°2 (Acide barbiturique) N°3 (Titrimétrie Tyndall) N°4 (Titrimétrie indicateur)			

Caractéristiques des appareillages de terrain			
Principe n°2 (Acide barbiturique) <b>Micromac Cyanure Libre (Anhydre)</b>			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Appliqué au secteur industriel.</li> <li>• Installation simple.</li> <li>• Calibration automatique.</li> <li>• Dilution automatique.</li> <li>• Système d'alarme intégré.</li> <li>• Fonctionnement totalement automatique.</li> <li>• Faible maintenance.</li> <li>• Pas de formation particulière requise.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode non applicable si l'échantillon est trouble ou coloré ; si présence d'oxydes d'azote et de dioxyde de soufre.</li> <li>• Interférences des ions sulfures, polysulfures, sulfites, thiosulfates, thiocyanates, cyanates, carbonates, nitrates, nitrites, ammonium, fer(II), fer(III), argent, mercure, perborates et chromates.</li> <li>• Interférences du phénol, de l'acide propionique, de l'anthracène, du naphthalène, des aldéhydes, du pipéronal, de la pyridine, du pyrrole, du chlore, du soufre et du peroxyde d'hydrogène.</li> <li>• Interférences des prussiates (interférence du cuivre lors du protocole d'élimination des prussiates)</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à la méthode normalisée.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur		LD
5 à 200 µg/L (autres gammes sur demande)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Durée de mesure : environ 15 minutes.</li> <li>• Répétabilité : meilleure que 2%.</li> <li>• Remplacement des réactifs toutes les 3 à 4 semaines en fonction de la température.</li> </ul>		Meilleure que 2% de la pleine échelle (calculée suivant EPA)
[1] Selon l'arrêté du 20/09/02 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux. [2] NF EN ISO 14403, Dosage des cyanures totaux et des cyanures libres par analyse en flux continu. Partie 1 - FIA (analyse avec injection de flux ), Partie 2 - CFA (analyse en flux continu) [3] ISO 6703-2, Dosage des cyanures, Partie 2: Dosage des cyanures aisément libérables. NC Non Connu.			

## P12\_Composés organiques halogénés adsorbables (AOX)

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	Aucun, paramètre indiciaire
Code SANDRE	1106
Point de fusion	
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	
Caractéristique mesurée	mg/L Cl <sup>-</sup>
VLE	5 mg/L <sup>[1]</sup> 10 000 kg/an <sup>[2]</sup>

### Principe de la mesure

#### Principes

**Technique normalisée réglementaire :**  
NF EN ISO 9562 <sup>[3]</sup> <sup>[4]</sup>

**Maturité**

\*\*\*\*\*

**Auto  
surveillance**

\*\*

**Incertitude**

\*\*\*\*

#### **Principe n°1 : Adsorption sur charbon actif**

Acidification de l'échantillon d'eau par de l'acide nitrique. Adsorption sur charbon actif des composés organiques contenus dans l'échantillon soit en utilisant la méthode par agitation, soit la méthode par mélange ou encore par adsorption sur colonne. Déplacement des halogénures minéraux par rinçage du charbon actif avec une solution de nitrate de sodium acidifiée avec de l'acide nitrique. Combustion du charbon chargé dans un courant d'oxygène. Absorption des halogénures d'hydrogène dans une solution réceptrice suivie d'un dosage des ions halogénure par titrage argentimétrique, par exemple par microcoulométrie. Expression du résultat en concentration en masse de chlorure.

Caractéristiques des principes			
Principes	Points forts	Points sensibles	Gamme
Principe n° 1 (Charbon actif)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• La méthode est applicable aux échantillons contenant des matières en suspension.</li> <li>• Permet le dosage séparé des AOX dissous et des AOX particuliers.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode indiciaire : ne pas modifier en aucun cas la méthode.</li> <li>• La concentration en ions chlorure inorganiques doit être inférieure à 1 g/L.</li> <li>• Les échantillons contenant des cellules vivantes peuvent, en raison de leur teneur en chlorure, entraîner des résultats par excès.</li> <li>• Biais positifs observés en présence de chlore actif et de certains composés minéraux bromés et iodés irréversiblement liés au charbon actif.</li> <li>• Biais négatifs possibles : décomposition des composés organiques bromés et iodés au cours de la combustion (dosage incomplet de ces fractions d'AOX) ; présence de molécules d'alcools, de composés aromatiques, ou d'acides carboxyliques.</li> <li>• Le rendement de composés polaires et hydrophiles, tels que l'acide monochloroacétique, est incomplet.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	Teneur supérieure à 10 µg/L

Applicabilité				
Techniques de mesure	Principe possible	Principaux fournisseurs	Adresse Internet	Exemples de références d'appareillage
Mesurage in situ				
Prélèvement extractif- Mesurage en ligne				
Prélèvement extractif- Mesurage en laboratoire	N°1 (Charbon actif)			

[1] Selon l'Arrêté du 20/09/02 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux.  
 [2] Selon l'arrêté du 31/01/2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets. AOX qui peuvent être absorbés par le charbon actif et exprimé en tant que chlorures  
 [3] Selon l'arrêté du 07/07/2009 relatif aux modalités d'analyse dans l'air et dans l'eau dans les ICPE et aux normes de référence.  
 [4] NF EN ISO 9562, Dosage des composés organiques halogénés adsorbables (AOX).  
 NC Non Connue.

## P13\_Chrome(VI)

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	18540-29-9
Code SANDRE	1371
Point de fusion	
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	
Caractéristique mesurée	mg/L Cr <sup>6+</sup>
VLE	0,1 mg/L <sup>[1]</sup> 30 kg/an <sup>[2]</sup>

### Principe de la mesure

#### Principes

<b>Technique normalisée réglementaire :</b> NF T90-043 <sup>[3]</sup>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	**	<b>Incertitude</b>	****
--	-----------------	-------	--------------------------	----	--------------------	------

#### **Principe n°1 : Colorimétrie**

Réaction du chrome hexavalent avec la 1,5-diphénylcarbazide et mesure, à une longueur d'onde voisine de 540 nm, de l'absorbance du complexe de coloration rouge-violet formé.

<b>Technique normalisée :</b> NF EN 23913 <sup>[4]</sup>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	***	<b>Incertitude</b>	****
---	-----------------	-------	--------------------------	-----	--------------------	------

#### **Principe n°2 : Analyse en flux – FIA et CFA – Colorimétrie**

Le chrome(VI) réagit avec le 1,5-diphénylcarbazide (DPC) pour former un complexe rouge-violet de chrome et de 1,5-diphénylcarbazone. L'absorbance de ce complexe est mesurée à 544 nm ± 10 nm (absorbance maximale à 544 nm).

<b>Techniques non normalisées</b>	<b>Maturité</b>	<b>**</b>	<b>Auto surveillance</b>	<b>***</b>	<b>Incertitude</b>	<b>**</b>
<b>Principe n°3 : Spectrométrie UV</b> Mesure par absorption des rayons UV						
<b>Principe n°4 : Electrochimie – Voltammétrie – Polarographie</b> Analyse électrochimique au moyen d'une électrode à goutte de mercure.						
<b>Principe n°5 : Electrochimie – Voltammétrie – Electrodes sérigraphiées – Couche de mercure</b> ASV/CSV sur électrode sérigraphiée carbone avec couche de mercure						
Caractéristiques des principes						
Principes	Points forts	Points sensibles			Gamme	
Principe n°1 (Colorimétrie)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure précise.</li> <li>Méthode monoélémentaire</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Méthode manuelle.</li> <li>Filtration interdite : avant et après stabilisation</li> <li>Interférences : de la couleur, de la turbidité, des sels métalliques de molybdène, de mercure, de vanadium et de fer, des sulfites et des composés fortement oxydants.</li> <li>Système de minéralisation : contrôler la puissance et la température.</li> <li>Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>			Teneur en chrome (VI) inférieure à 0,5 mg/L (sinon dilution)	
Principe n° 2 (Analyse en flux FIA et CFA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure précise.</li> <li>Méthode automatisée.</li> <li>Pas d'interférences des ions nitrites.</li> <li>Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Interférences : des agents réducteurs, des sulfures (si teneur supérieure à 0,2 mg/L) ; du chlore (si teneur supérieure à 0,6 mg/L) ; du dioxyde de chlore (si teneur supérieure à 0,4 mg/L) ; du peroxyde d'hydrogène (si teneur supérieure à 0,2 mg/L) ; de l'ozone (si teneur supérieure à 0,1 mg/L) ; des ions fer(III) (si teneur supérieure à 10 mg/L) ; de l'acide peroxyacétique ; du permanganate ; des échantillons fortement alcalins ou tamponnés et des échantillons troubles et/ou colorés.</li> <li>Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>			20 à 200 µg/L et 200 à 2000 µg/L (FIA)  2 à 20 µg/L et 20 à 200 µg/L (CFA)	

<p>Principe n°3 (Spectrométrie UV)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simple d'utilisation.</li> <li>• Pas de réactifs utilisés.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à la méthode normalisée.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée.</li> <li>• Interférences de la turbidité et de la couleur des échantillons.</li> </ul>	<p>NC</p>
<p>Principe n°4 (Polarographie)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> <li>• Surface de l'électrode renouvelée à chaque goutte (homogénéité identique, pas d'effets mémoires).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à la méthode normalisée.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée.</li> <li>• Utilisation de produits dangereux (mercure).</li> <li>• Méthode influencée par le pH et l'électrolyte support ou le solvant employé.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	<p>NC</p>
<p>Principe n°5 (Electrodes couche de mercure)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> <li>• Quantité de mercure utilisée moins importante que pour la méthode polarographique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à la méthode normalisée.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée.</li> <li>• Utilisation de produits dangereux (mercure).</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	<p>NC</p>



Applicabilité				
Techniques de mesure	Principe possible	Principaux Fournisseurs	Adresse Internet	Exemples de références d'appareillage
Mesurage in situ				
Prélèvement extractif- Mesurage en ligne	N°2 (Analyse en flux FIA et CFA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyse en ligne (ANAEL)</li> <li>Anhydre</li> <li>Awa Instruments</li> <li>Metrohm</li> <li>Skalar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><a href="http://www.analyse-en-ligne.com">http://www.analyse-en-ligne.com</a></li> <li><a href="http://www.anhydre.eu">http://www.anhydre.eu</a></li> <li><a href="http://www.awa-instruments.com">http://www.awa-instruments.com</a></li> <li><a href="http://www.metrohm.fr">http://www.metrohm.fr</a></li> <li><a href="http://www.skalar.fr">http://www.skalar.fr</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Série SENTINEL</li> <li>Micromac Chrome 6</li> <li>CL502</li> <li>Alert colorimètre</li> <li>OPA200</li> </ul>
	N°3 (Spectrométrie UV)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Datalink</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><a href="http://www.datalink-instruments.com">http://www.datalink-instruments.com</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>CR200</li> </ul>
	N°4 (Polarographie)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Elta</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><a href="http://www.elta.fr">http://www.elta.fr</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>AML (Analyseur des métaux lourds)</li> </ul>
	N°5 (Electrodes couche de mercure)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cogent Environmental</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><a href="http://www.cogentenvironmental.co.uk">http://www.cogentenvironmental.co.uk</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>OVA5000</li> </ul>
Prélèvement extractif- Mesurage en laboratoire	N°1 (Spectrométrie absorption) N°2 (Analyse en flux FIA et CFA)			

Caractéristiques des appareillages de terrain			
Principe n°2 (Analyse en flux FIA et CFA) <b>Micromac Chrome 6</b> (ANAEL)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Fonctionnement et calibration automatique.</li> <li>• Pas de formation particulière nécessaire, simple d'utilisation.</li> <li>• Consommation minimale en réactifs.</li> <li>• Système d'alarme intégré.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à la méthode normalisée.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée.</li> <li>• Interférences possibles : des échantillons fortement alcalins ou tamponnés, des échantillons troubles et/ou colorés, du fer(III), de l'acide peroxyacétique, du permanganate, des agents réducteurs, des sulfures, du chlore, du dioxyde de chlore, du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
0 à 0,3 ppm Cr <sup>6+</sup> (jusqu'à 10 ppm)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse : 6 minutes.</li> <li>• Reproductibilité : meilleure que 2%.</li> <li>• Répétabilité : meilleure que 2%.</li> <li>• Remplacement des réactifs toutes les 3 à 4 semaines en fonction de la température.</li> </ul>	Meilleure que 2% de la pleine échelle (calculée suivant EPA)	NC

Principe n°3 (Spectrométrie UV) CR200 (Datalink)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Simple d'utilisation, pas de formation particulière requise.</li> <li>• Pas de réactifs utilisés.</li> <li>• Compensation optique de la turbidité.</li> <li>• Nettoyage automatique.</li> <li>• Pas de filtration nécessaire.</li> <li>• Longue durée de vie de la lampe au xénon.</li> <li>• Alimentation sur batterie ou secteur.</li> <li>• Stockage des données (capacité supérieure à 1000 mesures).</li> <li>• Historique des mesures disponible.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à la méthode normalisée.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée.</li> <li>• Pression maximale de 5 bar.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
0 à 50 mg/L 0 à 600 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Répétabilité : <math>\pm 0,1</math> mg/L à 50 mg/L  <math>\pm 0,3</math> mg/L à 300 mg/L</li> <li>• Erreur calibration initial : <math>\pm 2\%</math></li> <li>• Temps de réponse : 5 secondes.</li> </ul>	NC	NC

Principe n°4 (Polarographie) AML (ELTA)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesures directes.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Utilisation de la méthode des ajouts dosés possible.</li> <li>• Fonctionnement et calibration automatique.</li> <li>• Stockage des données sur une période de 2 mois</li> <li>• Impression automatique des analyses.</li> <li>• Auto-diagnostic des anomalies.</li> <li>• Récupération des tous les réactifs.</li> <li>• Prétraitement de l'échantillon possible (minéralisation, filtration ou dilution).</li> <li>• Système d'alarme intégré.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à une méthode de référence.</li> <li>• Recalage régulier.</li> <li>• Utilisation du mercure.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> <li>• pH compris entre 6 et 12 pour la fiabilité de la mesure.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
Valeur minimale de la gamme X 10 ou X 100	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Résolution : 0,1 mg/L</li> <li>• Précision : 5% de la mesure</li> <li>• Temps de réponse : 15 minutes.</li> <li>• Température de fonctionnement : 10 à 40 °C</li> </ul>	5 µg/L	NC

**Principe n°5 (Electrodes couche de mercure) OVA5000 (Cogent Environmental)**

<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Stockage des données.</li> <li>• Système d'alarme intégré.</li> <li>• Quantité de mercure utilisée moins importante que pour la méthode polarographique.</li> <li>• Méthodes ASV et CSV disponibles.</li> <li>• Prétraitement de l'échantillon possible (minéralisation, filtration, etc).</li> <li>• Simple d'utilisation, pas de formation particulière nécessaire.</li> <li>• Dispositif multi-élémentaire.</li> <li>• Maintenance minimale : 30 minutes par semaine.</li> <li>• Faible quantité de réactifs employé (remplacement toutes les 2 à 4 semaines).</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à la méthode normalisée.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée.</li> </ul>	
<b>Gamme</b>	<b>Spécifications techniques du constructeur</b>	<b>LD</b>	<b>LQ</b>
NC	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sensibilité : 0,5 à 5 ppb</li> </ul>	10 µg/L	NC
<p>[1] Selon l'arrêté du 20/09/02 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux.                  [2] Selon l'arrêté du 31/01/2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets.                  [3] NF T90-043, Dosage du chrome (VI), Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire.                  [4] NF EN ISO 23913, Dosage du chrome(VI), Méthode par analyse en flux (FIA et CFA) et détection spectrométrique.                  NC Non Connue.</p>			

# P14\_Azote Global

## Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	Aucun, paramètre indiciaire
Code SANDRE	6018
Point de fusion	
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	
Caractéristique mesurée	mg/L NT
VLE	50 000 kg/an <sup>[1]</sup>

## Principe de la mesure

### Principes

<b>Technique normalisée :</b> NF EN ISO 11905-1 <sup>[2]</sup>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	***	<b>Incertitude</b>	****
---	-----------------	-------	--------------------------	-----	--------------------	------

#### **Principe n°1 : Oxydation au peroxydisulfate**

Oxydation en nitrates de l'ammoniaque, des nitrites et de nombreux composés organiques contenant de l'azote à l'aide de peroxydisulfate dans un milieu alcalin tamponné, porté à ébullition à pression élevée dans un récipient fermé.

Réduction des nitrates en nitrites par passage de la solution de minéralisation à travers un serpentin de mélange contenant du cadmium cuivré. Réaction des nitrites produits avec de l'amino-4 benzènesulfonamide ou du dichlorhydrate de N-(naphtyl-1) diamino-1,2 éthane avec obtention d'une coloration rose. Mesurage photométrique à 540 nm.

<b>Technique normalisée :</b> NF EN 12260 <sup>[3]</sup>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	***	<b>Incertitude</b>	****
---	-----------------	-------	--------------------------	-----	--------------------	------

#### **Principe n°2 : Oxydation thermique**

Oxydation de l'échantillon qui contient de l'azote, par combustion catalytique dans une atmosphère d'oxygène à température supérieure à 700°C, pour le transformer en oxydes d'azote. La quantification de la concentration en azote est réalisée par détection de chimiluminescence (après réaction avec l'ozone).

<b>Technique normalisée : ISO 29441 <sup>[4]</sup></b>	<b>Maturité</b>	<b>*****</b>	<b>Auto surveillance</b>	<b>***</b>	<b>Incertitude</b>	<b>****</b>
<p><b>Principe n° 3 : Digestion UV</b>  L'échantillon est prétraité avec une solution tampon de peroxydisulfate et par rayonnement UV. Des nitrates se forment et sont déterminés par injection en flux (FIA) ou par analyse en flux continu (CFA). En utilisant la FIA, l'échantillon est diffusé dans un courant continu de solution tampon (flux porteur) au moyen d'une valve d'injection. En utilisant la CFA, il est continuellement mélangé avec la solution tampon. Les nitrates sont réduits en nitrites en présence de cadmium. Un flux continu d'acide phosphorique est ensuite ajouté.  Les nitrites réagissent avec du N-1N-(1-naphthyl)éthylène diamine pour faire apparaître une couleur rouge.  La mesure s'effectue avec un photomètre qui mesurera les variations d'absorbance.</p>						
<b>Technique non normalisée</b>	<b>Maturité</b>	<b>***</b>	<b>Auto surveillance</b>	<b>***</b>	<b>Incertitude</b>	<b>**</b>
<p><b>Principe n°4 : Oxydation en présence de radicaux hydroxyles</b>  Oxydation des composés azotés en nitrates en utilisant des radicaux hydroxyles. Un spectrophotomètre analyse les longueurs d'onde applicables aux nitrates.</p>						
<b>Caractéristiques des principes</b>						
<b>Principes</b>	<b>Points forts</b>	<b>Points sensibles</b>			<b>Gamme</b>	
Principe n°1 (Peroxydisulfate)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure précise.</li> <li>Globalement, la méthode donne de bons rendements pour les composés azotés organiques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ne permet pas le dosage de l'azote dissous.</li> <li>Interférences des matières organiques dissoutes ou en suspension pour l'étape d'oxydation.</li> <li>Applicable quand teneur en COT inférieure à 40 mg/L et teneur en DCO inférieure à 120 mg/L.</li> <li>Tous les composés organiques azotés ne sont pas convertis quantitativement en nitrates par l'oxydation (notamment les composés contenant de l'azote à double ou triple liaison).</li> <li>Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>			Jusqu'à 5 mg/L pour 50 mL d'échantillon (diminuer la prise d'essai pour augmenter la gamme)	

Principe n° 2 (Thermique)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Temps d'analyse plus court que pour la minéralisation au peroxydisulfate.</li> <li>• Utilisation moindre de réactifs.</li> <li>• Peut être mise en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• L'azote gazeux dissous n'est pas dosé par cette méthode.</li> <li>• Méthode sensible aux effets mémoires.</li> <li>• Résultats plus faibles en présence de fortes teneurs en COT.</li> <li>• Tous les composés organiques de l'azote ne sont pas transformés quantitativement en oxydes d'azote.</li> <li>• Nécessité de filtrer si biais de plus de 10% en présence de matières en suspension.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	1 à 200 mg/L NT (possible au delà avec dilution)
Principe n°3 (Digestion UV)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Peut être mise en œuvre comme mesure en ligne.</li> <li>• Temps d'analyse plus court que pour la minéralisation au peroxydisulfate.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode sensible aux valeurs extrêmes de pH et aux échantillons possédant un fort pouvoir tampon.</li> <li>• La trop grande présence de substances organiques peut altérer l'oxydation ; au delà de 100 mg/L COT, il est nécessaire d'effectuer une dilution.</li> <li>• Interférences en présence de grosses particules ayant un diamètre supérieur à 50 µm.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	2 à 20 mg/L NT sur échantillons non dilués
Principe n°4 (Radicaux hydroxyles)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fort pouvoir oxydant.</li> <li>• Peut être mise en œuvre comme mesure en ligne.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à la méthode normalisée.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée.</li> </ul>	NC



Applicabilité				
Techniques de mesure	Principe possible	Principaux Fournisseurs	Adresse Internet	Exemples de références d'appareillage
Mesurage in situ				
Prélèvement extractif- Mesurage en ligne	N°1 (Peroxodisulfate)	• Applitek	• <a href="http://www.applitek.com">http://www.applitek.com</a>	• TONI / NIPHO
	N°2 (Thermique)	• Analyse en ligne (ANAEL)	• <a href="http://www.analyse-en-ligne.com">http://www.analyse-en-ligne.com</a>	• LAR QuickTONb
	N°3 (Digestion UV)	• Anhydre • Horiba	• <a href="http://www.anhydre.eu">http://www.anhydre.eu</a> • <a href="http://www.horiba.com">http://www.horiba.com</a>	• Micromac azote total Micromac TN & TP • TPNA-300
	N°4 (Radicaux hydroxyles)	• Hach-Lange	• <a href="http://www.hach-lange.fr">http://www.hach-lange.fr</a>	• Biotector / Biotector 7000
Prélèvement extractif- Mesurage en laboratoire	N°1 (Peroxodisulfate) N°2 (Thermique) N°3 (Digestion UV)			

Caractéristiques des appareillages de terrain			
Principe n°1 (Peroxydisulfate) <b>TONI</b> (Applitek)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Système autonettoyant et d'alarme intégré.</li> <li>• Simple d'utilisation.</li> <li>• Auto-validation avec l'analyse de solutions étalons.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tous les composés azotés ne sont pas oxydés.</li> <li>• Ne permet pas le dosage de l'azote dissous.</li> <li>• Interférences des matières organiques dissoutes ou en suspension pour l'étape d'oxydation (<math>\leq 200 \mu\text{m}</math>)</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la méthode normalisée.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
0-25 mg/L NT 0-50 mg/L NT 0-100 mg/L NT	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse : 10-15 minutes.</li> <li>• Répétabilité : <math>&lt; 2 \%</math> de la pleine échelle.</li> <li>• Dérive : <math>1 \%</math> de la pleine échelle au dessus de 72 heures sans calibration.</li> <li>• Précision : <math>\pm 2\%</math>.</li> </ul>	NC	NC
Principe n°2 (Thermique) <b>LAR QuickTONb</b> (ANAEL)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Technologie particulièrement simple.</li> <li>• Oxydation thermique à <math>1200^{\circ}\text{C}</math>.</li> <li>• Mesure précise sur les applications difficiles (sels, solvants).</li> <li>• Pas de filtration.</li> <li>• Stockage des données sur plus de 30 jours.</li> <li>• Visualisation à l'écran de l'évolution des données sur 24h</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interférences de la matière organique.</li> <li>• Tous les composés azotés ne sont pas oxydés.</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la méthode normalisée.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ

0-50 à 200 mg/L NT	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reproductibilité : &lt;2%</li> <li>• Temps de réponse : &lt;5 minutes</li> </ul>	NC	NC
<b>Principe n°3 (Digestion UV) Micromac azote total (Anhydre)</b>			
<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Installation facile.</li> <li>• Calibration automatique.</li> <li>• Dilution automatique possible.</li> <li>• Fonctionnement automatique, grande autonomie.</li> <li>• Faible maintenance.</li> <li>• Pas de qualification particulière requise.</li> <li>• Système d'alarme intégré.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interférences de la matière organique.</li> <li>• Méthode sensible aux valeurs extrêmes de pH et au milieu fortement tamponné.</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la méthode normalisée.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée.</li> </ul>	
<b>Gamme</b>	<b>Spécifications techniques du constructeur</b>	<b>LD</b>	<b>LQ</b>
0-10/20/50/100/200/1000 ppm NT	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse : 13 minutes.</li> <li>• Fidélité : meilleure que 3%.</li> <li>• Remplacement des réactifs toutes les 3-4 semaines en fonction de la température.</li> </ul>	Meilleur que 3% de la pleine échelle (calcul conforme à l'EPA)	NC

Principe n°4 (Radicaux hydroxyles) <b>Biotector 7000</b> (Hach-Lange)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Robuste, adapté au milieu industriel.</li> <li>• Etalonnage automatique après chaque mesure.</li> <li>• Sélection automatique ou manuelle de la plage de mesure.</li> <li>• Tolérance aux chlorures jusqu'à 30% en fonction de la plage.</li> <li>• Pas de filtration requise.</li> <li>• Suivi des dépassements.</li> <li>• Stockage des 9999 dernières données et des 99 dernières défaillances.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Particules tolérées jusqu'à 2 mm.</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la méthode normalisée.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
0-10 mg/L NT à 0-20 000 mg/L NT 0-10 mg/L NT à 0-100 000 mg/L NT	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Répétabilité: ± 3% ou 0,3 mg/L NT.</li> <li>• Temps de réponse : 7 minutes.</li> <li>• Dérive du signal &lt; 5%/an.</li> <li>• Intervalle d'entretien de 6 mois.</li> </ul>	NC	NC
[1] Selon l'arrêté du 31/08/2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets. [2] NF EN ISO 11905-1, Dosage de l'azote, Partie 1 : Méthode par minéralisation oxydante au peroxydisulfate. [3] NF EN 12260, Dosage de l'azote, Dosage de l'azote lié (TN sub b), après oxydation en oxydes d'azote. [4] ISO 29441, Determination of total nitrogen after UV digestion, Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection. NC Non Connu.			

# P15\_Phosphore total

## Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	Aucun, paramètre indiciaire.
Code SANDRE	1350
Point de fusion	
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	
Caractéristique mesurée	mg/L PT
VLE	5 000 kg/an <sup>[1]</sup>

## Principe de la mesure

### Principes

<b>Technique normalisée :</b> NF EN ISO 6878 <sup>[2]</sup>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	***	<b>Incertitude</b>	****
--	-----------------	-------	--------------------------	-----	--------------------	------

#### **Principe n°1: Oxydation au persulfate de sodium**

Faire bouillir l'échantillon avec une solution de persulfate de sodium. Refroidir et ajuster le pH entre 3 et 10 (il est également possible de minéraliser dans une autoclave à une température comprise entre 115°C et 120°C). Ajouter de l'acide ascorbique puis une solution de molybdate acide.

Mesure spectrométrique à 880 nm ou à 700 nm si une perte de sensibilité est admise. Si l'échantillon est trouble ou coloré, ajouter un réactif de compensation de la turbidité et de la coloration. Diluer avec de l'eau et mesurer l'absorbance. Retrancher l'absorbance ainsi mesurée à la valeur mesurée précédemment.

#### **Principe n° 2 : Digestion à l'acide nitrique-acide sulfurique (HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

Introduire l'échantillon dans un ballon Kjeldahl, ajouter de l'acide sulfurique et chauffer jusqu'à l'apparition de fumées blanches. Après refroidissement, ajouter de l'acide nitrique et chauffer jusqu'à la disparition des fumées rousses. Ajouter de l'acide nitrique si nécessaire, après refroidissement, jusqu'à ce que la solution soit limpide et incolore.

Ajouter de l'eau et chauffer jusqu'à l'apparition de fumées blanches. Après refroidissement, ajouter de l'eau et une solution d'hydroxyde de sodium.

Après transfert de la solution, ajouter de l'acide ascorbique et une solution de molybdate acide. Mesure spectrométrique à 880 nm ou à 700 nm si une perte de sensibilité est admise.

Technique normalisée : NF EN ISO 15587-1 <sup>[3]</sup> Détection : NF EN ISO 11885 <sup>[4]</sup> ou NF EN ISO 17294-1 <sup>[5]</sup>	Maturité	*****	Auto surveillance	**	Incertitude	****
<p><b>Principe n°3: Digestion à l'eau régale (HNO<sub>3</sub>/ HCl)</b>  La prise d'essai est digérée avec de l'eau régale à une température définie. La température doit atteindre au moins la température d'ébullition (103 °C à 101,3 kPa) et être au plus de 175 °C. Le chauffage peut s'effectuer au moyen d'un appareil électrique, d'un micro-onde ou d'un autoclave. Le phosphore total est détecté par ICP-AES selon la norme NF EN ISO 11885 ou par ICP-MS selon la norme NF EN ISO 17294-2.</p>						
Technique normalisée : NF EN ISO 15587-2 <sup>[6]</sup> Détection : NF EN ISO 11885 <sup>[4]</sup> ou NF EN ISO 17294-1 <sup>[5]</sup>	Maturité	*****	Auto surveillance	**	Incertitude	****
<p><b>Principe n°4: Digestion à l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>)</b>  La prise d'essai est digérée avec de l'acide nitrique à une température définie. La température doit atteindre au moins la température d'ébullition (103 °C à 101,3 kPa) et être supérieure à 175 °C. Le chauffage peut s'effectuer au moyen d'un appareil électrique, d'un micro-onde ou d'un autoclave. Le phosphore total est détecté par ICP-AES selon la norme NF EN ISO 11885 ou par ICP-MS selon la norme NF EN ISO 17294-2.</p>						
Technique normalisée : ISO 15681-1 <sup>[7]</sup>	Maturité	*****	Auto surveillance	**	Incertitude	****
<p><b>Principe n°5 : Injection en flux (FIA)</b>  Les composés phosphorés de l'échantillon sont oxydés manuellement avec une solution de peroxydisulfate de potassium selon la norme NF EN ISO 6878. L'échantillon est ensuite injecté dans un flux vecteur, qui est mélangé avec une solution acide de molybdate d'ammonium. L'acide molybdophosphorique qui en résulte est ensuite réduit par le chlorure d'étain(II) en bleu de molybdène dont l'absorbance sera mesurée et corrélée à la concentration en phosphore total. Une méthode utilisant de l'acide ascorbique (à la place du chlorure d'étain) et une digestion UV peut aussi être envisagée.</p>						
Technique normalisée : ISO 15681-2 <sup>[8]</sup>	Maturité	*****	Auto surveillance	**	Incertitude	****
<p><b>Principe n°6 : Analyse en flux continu (CFA)</b>  L'échantillon est mélangé avec du peroxydisulfate de potassium selon la norme NF EN ISO 6878. Un dispositif de digestion UV peut également être utilisé, en plus de l'ajout du peroxydisulfate de potassium. L'échantillon est ensuite mélangé avec une solution d'agent de surface, puis avec une solution acide contenant des ions de molybdate et d'antimoine. Le complexe phospho-antimoine-molybdate obtenu est réduit par l'acide ascorbique en bleu de molybdène dont l'absorbance sera mesurée et corrélée à la concentration en phosphore total.</p>						

Technique non normalisée	Maturité	**	Auto surveillance	***	Incertitude	***
<b>Principe n°7: Méthode au vanadate</b> Oxydation des composés phosphorés de l'échantillon. Les orthophosphates réagissent avec du molybdate d'ammonium et du vanadate d'ammonium en milieu acide. Du vanadate-molybdate phosphorique d'ammonium jaune est obtenu. Un spectrophotomètre mesurera l'absorbance à 380 nm.						
<b>Caractéristiques des principes</b>						
Principes	Points forts	Points sensibles			Gamme	
Principe n° 1 (Persulfate de sodium)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Méthode monoélémentaire, à privilégier si surveillance uniquement sur phosphore.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Minéralisation obligatoire.</li> <li>• Filtration interdite.</li> <li>• Interférences : des silicates (si concentration &gt; 5 mg/L), de l'arséniate, des sulfures, des nitrites, des fluorures (si concentration &gt; 200 mg/L), du fer, du vanadate, du Cr(III), du Cr(VI) et du cuivre.</li> <li>• Rendement moindre de l'oxydation au persulfate en présence de quantités élevées de matières organiques.</li> <li>• S'assurer que les couvercles des flacons ne relarguent pas du phosphore.</li> <li>• Emploi de réactifs nocifs.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>			0,005 mg/L à 0,8 mg/L PT (sans dilution)	
Principe n°2 (HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Méthode monoélémentaire, à privilégier si surveillance uniquement sur phosphore.</li> <li>• Minéralisation plus énergétiquement avec l'emploi de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique qu'avec l'eau régale.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Minéralisation obligatoire.</li> <li>• Filtration interdite.</li> <li>• Interférences : des silicates (si concentration &gt; 5 mg/L), de l'arséniate, des sulfures, des nitrites, des fluorures (si concentration &gt; 200 mg/L), du fer, du vanadate, du Cr(III), du Cr(VI) et du cuivre.</li> <li>• Rendement moindre de l'oxydation au persulfate en présence de quantités élevées de matières organiques.</li> <li>• S'assurer que les couvercles des flacons ne relarguent pas du phosphore.</li> <li>• Emploi de réactifs nocifs.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>			0,005 mg/L à 0,8 mg/L PT (sans dilution)	

<p>Principe n°3 (Eau régale)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode multiélémentaire, à privilégier si surveillance de plusieurs métaux en même temps (gain de temps).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Minéralisation obligatoire.</li> <li>• Filtration interdite.</li> <li>• Méthode de détection coûteuse.</li> <li>• Détection ICP-AES utilisable pour des eaux résiduaires si la teneur en MES &lt; 2 g/L.</li> <li>• Interférences spectrales en ICP-AES du cuivre, du fer, de l'iode, du cobalt, du zinc, du molybdène, de l'aluminium et du magnésium.</li> <li>• Interférences non spectrales (ICP-AES) associées à la nébulisation de l'échantillon, aux processus de transfert de l'échantillon vers le plasma, à la variation de la température de celui-ci ou encore à la formation de composés moléculaires sont à prendre en compte.</li> <li>• Interférences isobariques et non isobariques (effets de matrice) possibles avec la détection par ICP-MS.</li> <li>• Interférences de SiH, NO, NOH, N<sub>2</sub>H, CO et COH en ICP-MS.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	<p>Teneur en MES inférieure à 20 g/L Teneur en COT inférieure à 5g/L</p> <p>Teneur en MES inférieure à 2g/L (ICP-AES)</p>
<p>Principe n°4 (Acide nitrique)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode précise</li> <li>• Méthode multiélémentaire, à privilégier si surveillance de plusieurs métaux en même temps (gain de temps).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Minéralisation obligatoire.</li> <li>• Filtration interdite.</li> <li>• Méthode de détection coûteuse.</li> <li>• ICP-AES utilisable pour des eaux résiduaires si la teneur en MES est inférieure à 2 g/L.</li> <li>• Interférences spectrales en ICP-AES du cuivre, du fer, de l'iode, du cobalt, du zinc, du molybdène, de l'aluminium et du magnésium.</li> <li>• Interférences non spectrales (ICP-AES) associées à la nébulisation de l'échantillon, aux processus de transfert de l'échantillon vers le plasma, à la variation de la température de celui-ci ou encore à la formation de composés moléculaires sont à prendre en compte.</li> <li>• Interférences isobariques et non isobariques (effets de matrice) possibles avec la détection par ICP-MS.</li> <li>• Interférences de SiH, NO, NOH, N<sub>2</sub>H, CO et COH en ICP-MS.</li> <li>• S'assurer que les couvercles des flacons ne relarguent pas du phosphore.</li> <li>• Minéralisation moins énergétique avec l'emploi d'eau régale.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	<p>Teneur en MES inférieure à 20 g/L Teneur en COT inférieure à 5g/L</p> <p>Teneur en MES inférieure à 2g/L (ICP-AES)</p>



Principe n°5 (FIA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Méthode monoélémentaire, à privilégier si surveillance uniquement sur phosphore.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Filtration interdite.</li> <li>• Interférences : arsénates, agents oxydants présents.</li> <li>• Rendement moindre de la digestion si la valeur de la DCO de l'échantillon est trop élevée.</li> <li>• S'assurer que les couvercles des flacons ne relarguent pas du phosphore</li> <li>• Emploi de réactifs nocifs.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	0,1 à 10 mg/L PT
Principe n°6 (CFA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Méthode monoélémentaire, à privilégier si surveillance uniquement sur phosphore.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Filtration interdite.</li> <li>• Interférences : arsénates, agents oxydants présents.</li> <li>• Rendement moindre de la digestion si la valeur de la DCO de l'échantillon est trop élevée.</li> <li>• S'assurer que les couvercles des flacons ne relarguent pas du phosphore</li> <li>• Emploi de réactifs nocifs.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	0,1 à 10 mg/L PT
Principe n°7 (Vanadate)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode monoélémentaire.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation avec la méthode normalisée.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée..</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	NC

Applicabilité				
Techniques de mesure	Principe possible	Principaux Fournisseurs	Adresse Internet	Exemples de références d'appareillage
Mesurage in situ				
Prélèvement extractif- Mesurage en ligne	N°6 (CFA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse en ligne (ANAEL)</li> <li>• Anhydre</li> <li>• Awa instruments</li> <li>• Applitek</li> <li>• Hach Lange</li> <li>• Horiba</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.analyse-en-ligne.com">http://www.analyse-en-ligne.com</a></li> <li>• <a href="http://www.anhydre.eu">http://www.anhydre.eu</a></li> <li>• <a href="http://www.awa-instruments.com">http://www.awa-instruments.com</a></li> <li>• <a href="http://www.applitek.com">http://www.applitek.com</a></li> <li>• <a href="http://www.hach-lange.fr">http://www.hach-lange.fr</a></li> <li>• <a href="http://www.horiba.com">http://www.horiba.com</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• LAR QuickTP</li> <li>• Micromac P total</li> <li>• Micromac TN &amp; TP</li> <li>• CL213</li> <li>• TOPHO / NIPHO</li> <li>• Phosphax Sigma</li> <li>• TPNA-300</li> </ul>
	N°7 (Vanadate)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hach-Lange</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.hach-lange.fr">http://www.hach-lange.fr</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Biotector 7000</li> </ul>
Prélèvement extractif- Mesurage en laboratoire	N°1 (Persulfate de sodium) N°2 (HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) N°3 (Eau régale) N°4 (Acide nitrique) N°5 (FIA) N°6 (CFA)			

Caractéristiques des appareillages de terrain			
Principe n°6 (CFA) <b>LAR QuickTP</b> (ANAEL)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Faible maintenance.</li> <li>• Technologie simple.</li> <li>• Stockage des données sur 30 jours.</li> <li>• Visualisation à l'écran des données sur 24 heures.</li> <li>• Calibration automatique ou manuelle.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interférences : arsénites, agents oxydants, solides et des particules en suspension.</li> <li>• Rendement moindre de la digestion si la valeur de la DCO de l'échantillon est trop élevée.</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à la méthode normalisée.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
0-5 à 20 mg/L PT	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réponse : 20 minutes.</li> <li>• Fréquence de mesure de 3 minutes en mono-voie.</li> <li>• Reproductibilité &lt; 2 %.</li> </ul>	NC	NC
Principe n°7 (Vanadate) <b>Biotector 7000</b> (Hach-Lange)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Robuste, adapté au milieu industriel.</li> <li>• Etalonnage automatique après chaque mesure.</li> <li>• Sélection automatique ou manuelle de la plage de mesure.</li> <li>• Tolérance aux chlorures jusqu'à 30% en fonction de la plage.</li> <li>• Pas de filtration requise.</li> <li>• Suivi des dépassements.</li> <li>• Stockage des 9999 dernières données et des 99 dernières défaillances.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à la méthode normalisée.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée.</li> <li>• Particules tolérées jusqu'à 2 mm.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ

<p>0-10 mg/L NT à 0-20 000 mg/L PT 0-10 mg/L NT à 0-100 000 mg/L PT</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Répétabilité : ± 3% ou 0,3 mg/L NT.</li> <li>• Durée d'analyse : 10 minutes.</li> <li>• Dérive du signal &lt; 5%/an.</li> <li>• Intervalle d'entretien de 6 mois.</li> </ul>	<p>NC</p>	<p>NC</p>
<p>[1] Selon l'arrêté du 31/08/2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets.  [2] NF EN ISO 6878, Dosage du phosphore, Méthode spectrométrique au molybdate d'ammonium.  [3] NF EN ISO 15587-1, Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau, Partie 1 : Digestion à l'eau régale.  [4] NF EN ISO 11885, Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES).  [5] NF EN ISO 17294-1, Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS), Partie 1 : Lignes directrices générales.  [6] NF EN ISO 15587-2, Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau, Partie 2 : Digestion à l'acide nitrique.  [7] ISO 15681-1, Dosage des orthophosphates et du phosphore total par analyse en flux (FIA et CFA), Partie 1: Méthode par analyse avec injection en flux (FIA).  [8] ISO 15681-2, Dosage des orthophosphates et du phosphore total par analyse en flux (FIA et CFA), Partie 2: Méthode par analyse en flux continu (CFA).  NC Non Connu.</p>			

# P16\_Fluorures

## Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	16984-48-8
Code SANDRE	7073
Point de fusion	
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	
Caractéristique mesurée	mg/L F <sup>-</sup>
VLE	15 mg/L <sup>[1]</sup> 2 000 kg/an <sup>[2]</sup>

## Principe de la mesure

### Principes

<b>Technique normalisée :</b> NF T90-004 <sup>[3]</sup>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	****	<b>Incertitude</b>	****
--	-----------------	-------	--------------------------	------	--------------------	------

#### **Principe n°1 : Mesure potentiométrique**

Mesure de la différence de potentiel entre une électrode sélective de l'ion fluorure et une électrode de référence, à un pH compris entre 5 et 8 et à température et force ionique totale du milieu constantes.

<b>Technique normalisée :</b> NF EN ISO 10304-1 <sup>[4]</sup>	<b>Maturité</b>	*****	<b>Auto surveillance</b>	**	<b>Incertitude</b>	****
---	-----------------	-------	--------------------------	----	--------------------	------

#### **Principe n°2 : Chromatographie en phase liquide**

Elimination des substances solides par filtration (dimension des pores de 0,45 µm). Les ions fluorures sont séparés par chromatographie en phase liquide par l'application d'une résine échangeuse d'anions comme phase stationnaire. Des solutions aqueuses de sels d'acides monobasiques et dibasiques faibles sont utilisées comme éluants en mode isocratique ou avec un gradient d'élution. La détection s'effectue au moyen d'un détecteur de conductivité.

Caractéristiques des principes			
Principes	Points forts	Points sensibles	Gamme
Principe n°1 (Potentiométrie)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Facilité d'emploi..</li> <li>• Faible coût.</li> <li>• Pas de qualification particulière requise.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Peut être mis en œuvre comme mesure en ligne.</li> <li>• Méthode monoélémentaire, à privilégier si surveillance uniquement sur les fluorures.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ajouts dosés souvent nécessaires pour les eaux résiduaires.</li> <li>• Interférences des ions Al(III), Fe(III) et Si(IV) et des fluorosilicates.</li> <li>• Le pH doit être compris entre 5 et 8.</li> <li>• Ne pas utiliser du téflon.</li> <li>• Contamination rapide de l'électrode avec échantillons très chargés en fluorures.</li> </ul>	0,1 à 500 mg/L
Principe n° 2 (Chromatographie)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Méthode multiélément, à privilégier si surveillance de plusieurs anions en même temps (gain de temps).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interférences des acides organiques, des sulfites et des métaux.</li> <li>• La conductivité de l'échantillon doit être suffisamment faible avec l'utilisation d'un détecteur de conductivité.</li> <li>• Le pH doit être compris entre 5 et 8.</li> <li>• Ne pas utiliser du téflon.</li> <li>• Coût élevé.</li> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> </ul>	Teneur supérieure à 0,1 mg/L

Applicabilité				
Techniques de mesure	Principe possible	Principaux Fournisseurs	Adresse Internet	Exemples de références d'appareillage
Mesurage in situ				
Prélèvement extractif- Mesurage en ligne	N°1 (Potentiométrie)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse en ligne (ANAEL)</li> <li>• Bran+Luebbe</li> <li>• Horiba</li> <li>• Metrohm</li> <li>• Seres Environnement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <a href="http://www.analyse-en-ligne.com">http://www.analyse-en-ligne.com</a></li> <li>• <a href="http://www.branluebbe.com">http://www.branluebbe.com</a></li> <li>• <a href="http://www.horiba.com">http://www.horiba.com</a></li> <li>• <a href="http://www.metrohm.fr">http://www.metrohm.fr</a></li> <li>• <a href="http://www.seres-france.com">http://www.seres-france.com</a></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sentinel ISE</li> <li>• PowerMon Ionometer</li> <li>• FLIA-101</li> <li>• Alert Ion Analyzer ADI 2018 / ADI 2040</li> <li>• Cristal Potentiométrie Cristallite</li> </ul>
Prélèvement extractif- Mesurage en laboratoire	N°1 (Potentiométrie) N°2 (Chromatographie)			

Caractéristiques des appareillages de terrain			
Principe n°1 (Potentiométrie) <b>PowerMon Ionometer</b> (Bran+Luebbe)			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Entièrement automatisé.</li> <li>• Système d'alarme intégré.</li> <li>• Mesure directe.</li> <li>• Mise en évidence rapide d'une pollution ou d'un dysfonctionnement.</li> <li>• Facile d'utilisation, pas de formation particulière requise.</li> <li>• Calibration automatique.</li> <li>• Faible coût.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interférences des ions Al(III), Fe(III) et Si(IV) et des fluorosilicates.</li> <li>• Nécessite des essais préalables et une corrélation à la méthode normalisée.</li> <li>• Recalage régulier avec la méthode normalisée.</li> </ul>	
Gamme	Spécifications techniques du constructeur	LD	LQ
0-1 à 0-1000 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Durée de mesure : 6 minutes.</li> <li>• Précision : &lt; 5% de la fin de l'échelle.</li> <li>• Dérive : &lt; 1% de la fin de l'échelle.</li> <li>• Changement des réactifs toutes les 3 semaines.</li> </ul>	NC	NC
<p>[1] Selon l'arrêté du 20/09/02 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux.</p> <p>[2] Selon l'arrêté du 31/01/2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets.</p> <p>[3] NF T90-004, Dosage de l'ion fluorure, Méthode potentiométrique</p> <p>[4] NF EN ISO 10304-1, Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide, Partie 1 : Dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate NC Non Connue.</p>			



### 3. LES FICHES POLLUANTS LIQUIDES : MICROPOLLUANTS

Il existe deux types de fiches : des fiches réalisées pour un seul et unique micropolluant et des fiches regroupant plusieurs micropolluants appartenant à une même famille (si les protocoles d'analyse permettent de les analyser selon la même norme).

En introduction, les micropolluants sont présentés selon les secteurs où il est possible de les quantifier. Le cas échéant, les caractères hydrophiles ou hydrophobes des substances sont indiqués. De même, si le composé est volatil, cette caractéristique est indiquée. Enfin, des recommandations sur le traitement des échantillons dans le cadre du RSDE sont émises.

#### 3.1 Objectif des fiches

L'objectif de la fiche « micropolluant » est d'aider l'industriel à la sélection d'une méthode de mesurage adaptée à son objectif.

#### 3.2 Réalisation des fiches

La fiche comprend :

- Une partie relative aux propriétés physico-chimiques du polluant qui mentionne également la norme de qualité environnementale, à savoir :
  - **Numéro CAS** : Le numéro CAS est attribué par le Chemical Abstracts Service à chaque substance chimique. Il permet une identification aisée d'une substance ou d'une structure moléculaire. Les paramètres indiciaires ne comportent pas de numéro CAS.
  - **Code SANDRE** : Le code SANDRE est un code permettant l'identification d'une substance ou d'un paramètre indiciaire dans le domaine de l'eau qui a vocation à être partagé au sein du système d'information sur l'eau (SIE).
  - **Point de fusion** : Le point de fusion représente la température pour laquelle un élément ou une substance chimique passe d'un état solide à un état liquide. Le point de fusion d'un paramètre indiciaire n'est pas définissable.
  - **Point d'ébullition** : Le point d'ébullition représente la température pour laquelle un élément ou une substance chimique passe d'un état liquide à un état gazeux. Le point d'ébullition d'un paramètre indiciaire n'est pas définissable.
  - **Caractéristique mesurée** : La caractéristique mesurée définit l'unité dans laquelle le résultat d'un mesurage d'un paramètre indiciaire doit être transmis aux autorités compétentes.
  - **NQE-Moy** : Norme de qualité environnementale - Concentration moyenne annuelle
  - **NQE-CMA** : Norme de qualité environnementale - Concentration maximale admissible
  - **LQ imposée par le RSDE** : Limite de quantification à atteindre par les laboratoires prestataires pour les eaux résiduaires (extraite de la circulaire du 05/01/2009 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation)
  - **LQ médiane de la profession** : Limite de quantification médiane de la profession (dans le secteur des déchets) extrait des données RSDE en base en date du 7 novembre 2011
  - **Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession** : Incertitude sur la LQ médiane de la profession issue de l'extraction des données RSDE en base en date du 7 novembre 2011.
- Une partie concernant les méthodes utilisables qui comprend :
  - **Méthodes d'extraction ou de minéralisation** : Dans cette partie, les normes avec les techniques d'extraction ou de minéralisation sont indiquées.

- **Méthodes de détection** : Dans cette partie, les normes spécifiques aux eaux résiduaires sont indiquées avec précision des techniques d'analyse.
- **Caractéristiques des méthodes** : Les points forts, les points sensibles, la gamme de mesure ainsi que les limites de quantification et les incertitudes sont ensuite indiqués par chaque norme.
- **Applicabilité** : Dans cette ultime partie, il est mentionné si les normes sont utilisables en état sur des effluents industriels et si des données de fidélité sont disponibles.

### 3.3 Substances ou micropolluants

La liste des substances concernées est présentée ci-dessous.

Famille	Substances	Numéro fiche
Alkylphénols	Nonylphénols	S1
	Octylphénols	S2
BTEX	Benzène	S3
	Ethylbenzène	
	Isopropylbenzène	
	Toluène	
	Xylènes (Somme o,m,p)	
Chlorobenzènes	Chlorobenzène (monochlorobenzène)	S4
	Hexachlorobenzène	S5
	Pentachlorobenzène	S6
	Trichlorobenzènes	S7
Chlorophénols	2,4,6 trichlorophénol	S8
	Pentachlorophénol	
COHV	1,2-Dichloroéthane	S9
	Chloroforme	
	Dichlorométhane	
	Hexachlorobutadiène	
	Tétrachloroéthylène	
	Tétrachlorure decarbone	
	Trichloroéthylène	
Diphényléthersbromés (BDE)	Diphényléthers Bromés (aux 7 congénères)	S10
	Pentabromodiphényl-éther	
HAP	Anthracène	S11
	Benzo(g,h,i)pérylène	S12
	Naphtalène	S13

Famille	Substances	Numéro fiche
<b>Métaux</b>	Arsenic et ses composés	S14
	Cadmium et ses composés	S15
	Chrome et ses composés	S16
	Cuivre et ses composés	S17
	Mercure et ses composés	S18
	Nickel et ses composés	S19
	Plomb et ses composés	S20
	Zinc et ses composés	S21
<b>Organo métalliques</b>	Dibutylétain cation	S22
	Monobutylétain cation	
	Tributylétain cation	
<b>Pesticides</b>	Alachlore	S23
	Aldrine	S24
	Atrazine	S25
	Chlorfenvinphos	S26
	Chlorpyriphos	S27
	Dieldrine	S28
	Diuron	S29
	Isoproturon	S30
	Endosulfan	
	Endrine	S31
	Hexachlorocyclo-hexane (alpha isomère)	S32
	Hexachlorocyclo-hexane (gamma isomère –Lindane)	
	Isodrine	S33
	Simazine	S34
	Trifluraline	S35
<b>Phatalates</b>	Phtalate de di(2-éthylhexyl)(DEHP)	S36
<b>Polychlorobiphényles (PCB)</b>	PCB 153	S37
<b>Autres</b>	Chloroalcanes(C10-C13)	S38

## S1\_Nonylphénols

Les alkylphénols, sont fabriqués en grandes quantités, et servent d'intermédiaires dans la fabrication des agents tensioactifs, des résines phénoliques, etc. Il s'agit d'un mélange où le groupement « alkyl », ramifié ou non, peut se situer en position 2, 3 ou 4 sur le noyau. Leur présence dans les milieux aquatiques est donc uniquement anthropogénique. On trouve :

- le mélange d'isomères de position (du groupe phénol sur le cycle benzénique) à chaîne nonyl linéaire de code SANDRE 1957 (N° CAS 25154-52-3) ; il inclut le n-nonyl-4-phénol linéaire de code Sandre 5474 (N° CAS 104-40-5), substance pour laquelle la directive propose une NQE. Cette substance ne représente pas les émissions industrielles ou diffuses en nonylphénols.
- le mélange de nonylphénols à chaînes ramifiées, toutes en position 4 sur le cycle benzénique de code SANDRE 1958 (N° CAS 84852-15-3). Ce mélange correspond à la principale proportion des nonylphénols industriels.

Du fait de leur caractère amphiphile, les nonylphénols sont répartis entre la phase aqueuse et les sédiments ( $5 > \log Kow > 3$ ). Ils doivent être recherchés dans l'eau, la NQE étant fixée dans l'eau (substance de l'état chimique). Il n'existe à ce jour pas de NQE sédiment.

Dans le cadre du RSDE:

Si  $50 \text{ mg/L} < \text{MES} < 250 \text{ mg/L}$  : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation.

En cas d'échantillons chargés en MES ( $\geq 250 \text{ mg/L}$ ), l'analyse sera faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

Le code SANDRE 6598 regroupe les codes SANDRE 1958 et 1957 (incluant le code SANDRE 5474).

La restitution des nonylphénols est demandée sous le code SANDRE 6598, code SANDRE englobant les codes SANDRE 1958 et 1957 (incluant le code SANDRE 5474). De même, les éthoxylates liés aux nonylphénols (NP1OE, NP2OE) ont été intégrés à la liste des nonylphénols. Ils s'analysent comme ces derniers.

Les nonylphénols disponibles dans le commerce sont principalement du 4-nonylphénol avec un degré varié et indéfini de ramifications dans les groupes alkyles. Ce mélange d'isomères est enregistré sous le numéro CAS 84852-15-3, mais les numéros CAS 104-40-5 (4-nonylphénol, chaîne droite) et 25154-52-3 (nonylphénol, chaîne droite) ont également été utilisés à tort pour désigner ce mélange d'isomères.

Propriétés physico-chimiques				
	Nonylphénols linéaires (contenant le 4-nonylphénol)	Mélange de nonylphénols à chaînes ramifiées	NP1OE	NP2OE
Numéro CAS	25154-52-3	84852-15-3	27986-36-3	27176-93-8
Code SANDRE	1957	1958	6366	6369
Point de fusion	-8°C	-8°C		
Point d'ébullition	290-310°C			
Solubilité dans l'eau	6 mg/L à 25°C	6 mg/L à 20°C (Peut être dépendante du pH)		
Caractéristique mesurée	µg/L			
NQE-Moy	0,3 µg/L <sup>[1]</sup>			
NQE-CMA	2,0 µg/L <sup>[1]</sup>			
LQ imposée par le RSDE		0,1 µg/L <sup>[2]</sup>		
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	0,1 µg/L	0,04 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Minimale : 5% Médiane : 35% Maximale : 67%	35%	Minimale : 4% Médiane : 35% Maximale : 60%	Minimale : 3% Médiane : 35% Maximale : 115%
Méthodes d'extraction				
NF EN ISO 18857-1 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide			
NF EN ISO 18857-2 <sup>[5]</sup>	Extraction en phase solide (SPE) et dérivation			
ISO 24293 <sup>[6]</sup>	Extraction en phase solide (SPE)			

Méthodes de détection		
NF EN ISO 18857-1 <sup>[4]</sup>	GC-MS	
NF EN ISO 18857-2 <sup>[5]</sup>	GC-MS	
ISO 24293 <sup>[6]</sup>	GC-MS	
Caractéristiques des méthodes		
NF EN 18857-1 <sup>[4]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure précise.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Personnel qualifié nécessaire.</li> <li>Interférences des polymères organiques.</li> <li>Eviter toutes matières plastiques (risque de relargage).</li> <li>Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants.</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
0,1 à 50 µg/L	Code SANDRE 1957 : 0,02 µg/L Code SANDRE 1958 : 0,1 µg/L (AQUAREF - eaux de surface)	(à une concentration de 0,09 µg/l - eau de surface ) <b>55%</b> (OCIL 2004)

NF EN ISO 18857-2 <sup>[5]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Méthode applicable quand la concentration en MES &gt; 500 mg/L.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> <li>• Eviter le contact avec les plastiques et d'autres matières organiques.</li> <li>• Interférences des substances ayant des temps de rétention ou produisant des masses similaires à celles des analytes à doser.</li> <li>• Des interférences matricielles peuvent être causées par des contaminants qui sont co-extraits à partir de l'échantillon.</li> <li>• L'utilisation de l'extraction sur phase solide (SPE) est fortement déconseillée car le rendement d'extraction de cette technique vis-à-vis des substances adsorbées sur les matières en suspension est insuffisant.</li> <li>• Les données de validation de la méthode ne prouvent pas que la technique est applicable aux échantillons fortement chargés en MES (MES &gt; 500mg/L) comme annoncé dans le domaine d'application de la norme.</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
0,5 à 50 µg/L	Code SANDRE 1957 : 0,03 µg/L Code SANDRE 1958 : 0,03 µg/L (AQUAREF - eaux de surface)	RAS
ISO 24293 <sup>[6]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Méthode applicable quand la concentration en MES &gt; 500 mg/L.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> <li>• Nécessité d'extraire en phase solide quand la concentration en MES &gt; 500 mg/L.</li> <li>• L'utilisation de l'extraction sur phase solide (SPE) est fortement déconseillée car le rendement d'extraction de cette technique vis-à-vis des substances adsorbées sur les matières en suspension est insuffisant.</li> <li>• Les données de validation de la méthode ne prouvent pas que la technique est applicable aux échantillons fortement chargés en MES (MES &gt; 500mg/L) comme annoncé dans le domaine d'application de la norme.</li> </ul>	

Gamme		LQ	Incertitude
0,1 à 50 µg/L		Code SANDRE 1957 : 0,01 µg/L (AQUAREF - eaux de surface)	RAS
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaire
NF EN ISO 18857-1 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-MS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur les matières en suspension)
NF EN ISO 18857-2 <sup>[5]</sup>	Extraction en phase solide (SPE) et dérivation / GC-MS	Oui	Oui mais testée uniquement sur une eau résiduaire dont la concentration en MES est de 5,3 mg/L
ISO 24293 <sup>[6]</sup>	Extraction en phase solide (SPE) / GC-MS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur les matières en suspension)
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation.</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets.</p> <p>[4] NF EN ISO 18857-1, Dosage d'alkylphénols sélectionnés - Partie 1 : Méthode pour échantillons non filtrés par extraction en phase liquide-liquide et chromatographie en phase gazeuse avec détection sélective de masse.</p> <p>[5] NF EN ISO 18857-2, Dosage d'alkylphénols sélectionnés - Partie 2 : Dosage par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse d'alkylphénols, de leurs éthoxylates et du bisphénol A dans des échantillons non filtrés après extraction en phase solide et dérivation.</p> <p>[6] ISO 24293, Détermination des isomères individuels de nonylphénol - Méthode par extraction en phase solide (SPE) et chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CG/SM).</p>			



## S2\_Octylphénols

Les alkylphénols, sont fabriqués en grandes quantités, et servent d'intermédiaires dans la fabrication des agents tensioactifs, des résines phénoliques, etc. Il s'agit d'un mélange où le groupement « alkyl », ramifié ou non, peut se situer en position 2, 3 ou 4 sur le noyau. Leur présence dans les milieux aquatiques est donc uniquement anthropogénique. On trouve :

- l'octylphénol linéaire en position para, ou n-octyl-4-phénol de code SANDRE 1920 (N° CAS 1806-26-4).
- le 4-(1,1',3,3'-tétraméthyl)butylphénol de code SANDRE 1959 (N°CAS 140-66-9).

Du fait de leur caractère hydrophobe, le n-octyl-4-phénol est préférentiellement présent dans les sédiments (log Kow>5), mais dans le cadre du programme de surveillance il doit être recherché dans l'eau, la NQE étant fixée dans l'eau (substance de l'état chimique).

Du fait de son caractère amphiphile, le 4-(1,1',3,3'-tétraméthyl)butylphénol est réparti entre la phase aqueuse et les sédiments ( 5>log Kow>3), mais dans le cadre du programme de surveillance il doit être recherché dans l'eau, la NQE étant fixée dans l'eau (substance de l'état chimique).

Il n'existe à ce jour pas de NQE sédiment.

Dans le cadre du RSDE:

Si 50 mg/L < MES < 250 mg/L : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation.

En cas d'échantillons chargés en MES (≥ 250 mg/L), l'analyse sera faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

La restitution des octylphénols est demandée sous les codes SANDRE 1920 et 1959. De même, les éthoxylates liés aux octylphénols (OP1OE, OP2OE) ont été intégrés à la liste des octylphénols. Ils s'analysent comme ces derniers

### Propriétés physico-chimiques

	Octylphénol	4-(1,1',3,3'- tétraméthyl)butylphénol	OP1OE	OP2OE
Numéro CAS	1806-26-4	140-66-9	2315-67-5	2315-61-9
Code SANDRE	1920	1959	6370	6371
Point de fusion	44-45°C			
Point d'ébullition	280°C			
Solubilité dans l'eau	5 mg/L à 25°C			
Caractéristique mesurée	µg/L			
NQE-Moy	0,1 µg/L <sup>[1]</sup>			

NQE-CMA				
LQ imposée par le RSDE		0,1 µg/L <sup>[2]</sup>		
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Minimale : 9% Médiane : 40% Maximale : 67%	Minimale : 40% Médiane : 40% Maximale : 60%	Minimale : 4% Médiane : 35% Maximale : 67%	Minimale : 6% Médiane : 35% Maximale : 60%
<b>Méthodes d'extraction</b>				
NF EN ISO 18857-1 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide			
NF EN ISO 18857-2 <sup>[5]</sup>	Extraction en phase solide (SPE) et dérivation			
ISO 24293 <sup>[6]</sup>	Extraction en phase solide (SPE)			
<b>Méthodes de détection</b>				
NF EN ISO 18857-1 <sup>[4]</sup>	GC-MS			
NF EN ISO 18857-2 <sup>[5]</sup>	GC-MS			
ISO 24293 <sup>[6]</sup>	GC-MS			
<b>Caractéristiques des méthodes</b>				
<b>NF EN 18857-1 <sup>[4]</sup></b>				
<b>Points forts</b>	<b>Points sensibles</b>			
• Mesure précise.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> <li>• Interférences des polymères organiques.</li> <li>• Eviter toutes matières plastiques (risque de relargage).</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants.</li> </ul>			

Gamme	LQ	Incertitude
0,1 à 50 µg/L	Code SANDRE 1959 : 0,025 µg/L (INERIS) Code SANDRE 1959 : 0,005 µg/L (AQUAREF) Code SANDRE 1920 : 0,005 µg/L (AQUAREF)	(à une concentration de 0,019 µg/l - eau de surface ) <b>50%</b> (OCIL 2004)  (à une concentration de 0,075 µg/l - eau de surface ) <b>55%</b> (OCIL 2004)
<b>NF EN ISO 18857-2</b> <sup>[5]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Méthode applicable quand la concentration en MES &gt; 500 mg/L.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> <li>• Eviter le contact avec les plastiques et d'autres matières organiques.</li> <li>• Interférences des substances ayant des temps de rétention ou produisant des masses similaires à celles des analytes à doser.</li> <li>• Des interférences matricielles peuvent être causées par des contaminants qui sont co-extraits à partir de l'échantillon.</li> <li>• L'utilisation de l'extraction sur phase solide (SPE) est fortement déconseillée car le rendement d'extraction de cette technique vis-à-vis des substances adsorbées sur les matières en suspension est insuffisant.</li> <li>• Les données de validation de la méthode ne prouvent pas que la technique est applicable aux échantillons fortement chargés en MES (MES &gt; 500mg/L) comme annoncé dans le domaine d'application de la norme.</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
0,5 à 50 µg/L	Code SANDRE 1959 : 0,005 µg/L (AQUAREF) Code SANDRE 1920 : 0,005 µg/L (AQUAREF)	

ISO 24293 <sup>[6]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Méthode applicable quand la concentration en MES &gt; 500 mg/L.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> <li>• Nécessité d'extraire en phase solide quand la concentration en MES &gt; 500 mg/L.</li> <li>• L'utilisation de l'extraction sur phase solide (SPE) est fortement déconseillée car le rendement d'extraction de cette technique vis-à-vis des substances adsorbées sur les matières en suspension est insuffisant.</li> <li>• Les données de validation de la méthode ne prouvent pas que la technique est applicable aux échantillons fortement chargés en MES (MES &gt; 500mg/L) comme annoncé dans le domaine d'application de la norme.</li> </ul>	
Gamme		LQ	Incertitude
0,1 à 50 µg/L		Code SANDRE 1959 : 0,001 µg/L (AQUAREF) Code SANDRE 1920 : 0,001 µg/L (AQUAREF)	
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 18857-1 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-MS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur les matières en suspension).
NF EN ISO 18857-2 <sup>[5]</sup>	Extraction en phase solide (SPE) et dérivation / GC-MS	Oui	Oui mais testée uniquement sur une eau résiduaire dont la concentration en MES est de 5,3 mg/L
ISO 24293 <sup>[6]</sup>	Extraction en phase solide (SPE) / GC-MS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur les matières en suspension).

- [1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.
- [2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation.
- [3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets.
- [4] NF EN ISO 18857-1, Dosage d'alkylphénols sélectionnés - Partie 1 : Méthode pour échantillons non filtrés par extraction en phase liquide-liquide et chromatographie en phase gazeuse avec détection sélective de masse.
- [5] NF EN ISO 18857-2, Dosage d'alkylphénols sélectionnés - Partie 2 : Dosage par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse d'alkylphénols, de leurs éthoxylates et du bisphénol A dans des échantillons non filtrés après extraction en phase solide et dérivation.
- [6] ISO 24293, Détermination des isomères individuels de nonylphénol - Méthode par extraction en phase solide (SPE) et chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CG/SM).

## S3\_Benzène, toluène, ethylbenzène, xylènes et isopropylbenzène (BTEX)

L'industrie de la chimie et l'industrie pétrolière sont les principaux émetteurs de BTEX.

- Le benzène est principalement utilisé comme solvant ou comme réactif de laboratoire. Il est également présent en faibles quantités dans les essences (< 1%). Il peut également être présent dans les sites de stockage et de traitement des déchets.
- L'éthylbenzène est un hydrocarbure aromatique, constituant de base des produits chimiques et pétrochimiques. Il sert en particulier à la synthèse du styrène. Il est également présent dans les essences de par son action antidétonante.
- L'isopropylbenzène est présent dans le pétrole brut et raffiné. Il est utilisé dans l'industrie chimique comme intermédiaire dans la production de phénol et d'acétone. C'est aussi un constituant mineur de l'essence et de certains solvants.
- Le toluène est un hydrocarbure aromatique issu de la transformation de premières matières fossiles. Il possède de nombreuses applications dans l'industrie chimique et pétrochimique et dans l'industrie des polymères. Il peut également se former naturellement lorsque des matières organiques sont soumis à des phénomènes de combustion ou de pyrolyse.
- Les xylènes sont des hydrocarbures aromatiques extraits du pétrole. Il existe trois isomères du xylène (o, m, p) qui se différencient par la place de leur seconde ramification. Le composé prédominant est toujours le m-xylène. La forme simple de ces molécules en font des substances de base de la pétrochimie, et de la plasturgie. Ils peuvent également se former naturellement lorsque des matières organiques sont soumises à des phénomènes de combustion ou de pyrolyse.

Du fait de leur caractère hydrophile, les BTEX sont préférentiellement présents sous forme dissoute ( $\log K_{ow} < 3$  ou proche de 3). Dans le cadre du programme de surveillance ils doivent être recherchés dans l'eau brute, la NQE étant fixée dans l'eau brute

Dans le cadre du RSDE :

Le traitement de l'échantillon brut par filtration est à proscrire même si la concentration en MES > 250 mg/L, sinon perte des BTEX par volatilisation.

Propriétés physico-chimiques					
	Benzène	Ethylbenzène	Isopropylbenzène	Toluène	Xylènes (Somme o, m, p)
Numéro CAS	71-43-2	100-41-4	98-82-8	108-88-3	1330-20-7
Code SANDRE	1114	1497	1633	1278	1780
Point de fusion	5,5°C	-94,95°C	-96°C	-95°C	o-Xylène : -25°C m-Xylène : -48°C p-Xylène : 13°C
Point d'ébullition	80,1°C	136,2°C	152°C	110,6°C	o-Xylène : 144°C m-Xylène : 139°C p-Xylène : 138°C
Solubilité dans l'eau	1800 mg/L à 25°C	160 mg/L à 25°C	50 mg/L à 25 °C	535 mg/L à 25°C	o-Xylène : 175 mg/L m-Xylène : 151 mg/L p-Xylène : 177 mg/L (à 20°C)
Caractéristique mesurée	µg/L				
NQE-Moy	10 µg/L <sup>[1]</sup>	65 µg/L <sup>[3]</sup>	22 µg/L <sup>[4]</sup>	54 µg/L <sup>[5]</sup>	1 µg/L <sup>[6]</sup>
NQE-CMA	50 µg/L <sup>[1]</sup>	180 µg/L <sup>[3]</sup>	60 µg/L <sup>[4]</sup>	74 µg/L <sup>[5]</sup>	13 µg/L <sup>[6]</sup>
LQ imposée par le RSDE	1 µg/L <sup>[2]</sup>	1 µg/L <sup>[2]</sup>	1 µg/L <sup>[2]</sup>	1 µg/L <sup>[2]</sup>	1 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[7]</sup>	1 µg/L	1 µg/L	1 µg/L	1 µg/L	1 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[7]</sup>	Minimale : 5% Médiane : 25% Maximale : 60%	Minimale : 17% Médiane : 25% Maximale : 60%	Minimale : 10% Médiane : 34,5% Maximale : 60%	Minimale : 10% Médiane : 25% Maximale : 60%	Minimale : 16% Médiane : 25% Maximale : 60%

Méthodes d'extraction	
NF EN ISO 15680 <sup>[8]</sup>	Dégazage, piégeage et désorption thermique
NF ISO 11423-1 <sup>[9]</sup>	Espace de tête
ISO 11423-2 <sup>[10]</sup>	Extraction liquide/liquide
Méthodes de détection	
NF EN ISO 15680 <sup>[8]</sup>	GC-MS ou GC-FID
NF ISO 11423-1 <sup>[9]</sup>	GC-FID GC-MS
ISO 11423-2 <sup>[10]</sup>	GC-FID GC-MS



## Caractéristiques des méthodes de détection

**NF EN ISO 15680 <sup>[8]</sup>**

Points forts	Points sensibles
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Les échantillons provenant d'échantillonneurs automatiques doivent être protégés de la lumière (flacons en verre brun).</li> <li>• Interférences des composés volatils durant l'échantillonnage, le transport, le stockage ou la préparation des échantillons (évaporation).</li> <li>• Interférences des composés organiques volatils provenant de l'air ambiant du laboratoire ou du réfrigérateur (diffusion).</li> <li>• Interférences si la pureté n'est pas suffisante pour le gaz du dégazage ou pour le gaz vecteur en chromatographie.</li> <li>• Interférences par contamination de l'air du récipient de dégazage ou du récipient de l'échantillon.</li> <li>• Contamination par les vêtements possible.</li> <li>• Eviter les matières plastiques.</li> <li>• Utilisation de matériels en verre ou en acier inoxydable.</li> <li>• Contamination croisée possible avec un système de dégazage utilisant un verre fritté.</li> <li>• Formation possible d'émulsions avec la présence d'agents tensioactifs.</li> <li>• Dégradation possible lors de la désorption thermique.</li> <li>• Eviter les points « froids » dans les conduites de transfert entre le piège adsorbant et le système d'injection chromatographique.</li> <li>• Obstruction possible par de la glace des capillaires si un système de cryofocalisation est utilisé et si les adsorbants ne sont pas totalement séchés après le dégazage.</li> <li>• Vieillesse des adsorbants utilisés dans les systèmes de dégazage et de piégeage.</li> <li>• Boucher les récipients en évitant de laisser un espace de tête.</li> <li>• Lorsque les échantillons contiennent du chlore libre ou un autre oxydant fort, il convient d'ajouter dans le récipient du thiosulfate de sodium solide.</li> </ul>

Gamme	LQ	Incertitude
Jusqu'à 100 µg/L	Benzène : 1 µg/L (AQUAREF - eaux de surface)	<u>Benzène :</u> (à une concentration de 3,214 µg/L - eau résiduaire <sup>[11]</sup> ) <b>95%</b> <u>Toluène :</u> (à une concentration de 1 µg/L - eau résiduaire <sup>[11]</sup> ) <b>100%</b> <u>Xylènes :</u> (à une concentration de 4,34 µg/L - eau résiduaire <sup>[11]</sup> ) <b>80%</b>
<b>NF ISO 11423-1 <sup>[9]</sup></b>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Interférences avec les MES et les émulsifiants moins fréquentes avec cette méthode.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> <li>• Pertes possibles par évaporation et lors de l'entraînement gazeux.</li> <li>• Contamination possible par l'air ambiant du laboratoire.</li> <li>• Ne pas utiliser de matières plastiques.</li> <li>• La présence d'une seconde phase liquide empêche l'utilisation de cette méthode.</li> <li>• Les solvants peuvent modifier l'équilibre normal avec la phase gazeuse.</li> <li>• Surcharge de la colonne possible si superposition d'hydrocarbures.</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
Teneurs supérieures à 2 µg/L	Benzène : 0,5 µg/L (AQUAREF)	<u>Benzène :</u> GC-FID : (à une concentration de 20 µg/l - AQUAREF - eau naturelle) <b>15%</b> (à une concentration de 3,214 µg/L - eau résiduaire <sup>[11]</sup> ) <b>95%</b> <u>Toluène :</u> (à une concentration de 1 µg/L - eau résiduaire <sup>[11]</sup> ) <b>100%</b> <u>Xylènes :</u> (à une concentration de 4,34 µg/L - eau résiduaire <sup>[11]</sup> ) <b>80%</b>

ISO 11423-2 <sup>[10]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> <li>• Pertes possibles par évaporation et lors de l'entraînement gazeux.</li> <li>• Contamination possible par l'air ambiant du laboratoire.</li> <li>• Ne pas utiliser de matières plastiques.</li> <li>• Interférences des agents de surface, des émulsifiants, des teneurs élevées en solvants polaires et des MES.</li> <li>• La présence d'une seconde phase liquide affecte la phase d'extraction.</li> <li>• Surcharge de la colonne possible si superposition d'hydrocarbures.</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants.</li> </ul>	
Gamme		LQ	Incertitude
Teneurs supérieures à 5 µg/L		Benzène : 5 µg/L (AQUAREF)	<u>Benzène</u> : (à une concentration de 3,214 µg/L - eau résiduaire <sup>[11]</sup> ) <b>95%</b> <u>Toluène</u> : (à une concentration de 1 µg/L - eau résiduaire <sup>[11]</sup> ) <b>100%</b> <u>Xylènes</u> : (à une concentration de 4,34 µg/L - eau résiduaire <sup>[11]</sup> ) <b>80%</b>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 15680 <sup>[8]</sup>	Dégazage, piégeage et désorption thermique / GC-MS ou GC-FID	Avec une dilution	Non
NF ISO 11423-1 <sup>[9]</sup>	Espace de tête / GC-MS ou GC-FID	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension).
ISO 11423-2 <sup>[10]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-MS ou GC-FID	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension).

- [1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.
- [2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation.
- [3] Selon « Proposition de norme de qualité environnementale : éthylbenzene (100-41-4) ».
- [4] Selon « Proposition de norme de qualité environnementale : isopropylbenzene (98-82-8) ».
- [5] Selon « Proposition de norme de qualité environnementale : toluène (108-88-3) ».
- [6] Selon « Proposition de norme de qualité environnementale : xylènes et leurs mélanges (1330-20-7) ».
- [7] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets.
- [8] NF EN ISO 15680, Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphtalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique.
- [9] NF ISO 11423-1, Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques.
- [10] ISO 11423-2, Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques - Partie 2 : Méthode par extraction et chromatographie en phase gazeuse.
- [11] Données issues des essais interlaboratoires AGLAE 2007 (k=2), méthode de routine mise en oeuvre par les laboratoires ayant participé aux essais interlaboratoires.

## S4\_Monochlorobenzène

Le monochlorobenzène est à la base de nombreuses réactions chimiques utilisant un noyau aromatique. Il est principalement utilisé comme intermédiaire réactionnel. Il sert également de solvant ou d'agent d'extraction dans certaines réactions chimiques.

Du fait de son caractère hydrophile, le monochlorobenzène est préférentiellement présent sous forme dissoute ( $\log K_{ow} < 3$ ). Dans le cadre du programme de surveillance il doit être recherché dans l'eau brute, la NQE étant fixée dans l'eau brute.

Dans le cadre du RSDE :

Le traitement de l'échantillon brut par filtration est à proscrire même si la concentration en MES > 250 mg/L, sinon perte du monochlorobenzène par volatilisation.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	108-90-7
Code SANDRE	1467
Point de fusion	-45,2°C
Point d'ébullition	132°C
Solubilité dans l'eau	442 mg/L à 20-25°C
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	2,7 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA	430 µg/L <sup>[1]</sup>
LQ imposée par le RSDE	1 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	1 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Basse : 10% Médiane : 35% Haute : 50%

### Méthode d'extraction

NF EN ISO 15680 <sup>[4]</sup>	Dégazage, piégeage et désorption thermique
NF EN ISO 10301 <sup>[5]</sup>	Méthode par espace de tête statique ou extraction liquide/liquide

Méthode de détection	
NF EN ISO 15680 <sup>[4]</sup>	GC-MS / GC-ECD / GC-FID
NF EN ISO 10301 <sup>[5]</sup>	GC-MS / GC-ECD
Caractéristiques des méthodes	
NF EN ISO 15680 <sup>[4]</sup>	
Points forts	Points sensibles
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Les échantillons provenant d'échantillonneurs automatiques doivent être protégés de la lumière (flacons en verre brun).</li> <li>• Interférences des composés volatils durant l'échantillonnage, le transport, le stockage ou la préparation des échantillons (évaporation).</li> <li>• Interférences des composés organiques volatils provenant de l'air ambiant du laboratoire ou du réfrigérateur (diffusion).</li> <li>• Interférences si la pureté n'est pas suffisante pour le gaz du dégazage ou pour le gaz vecteur en chromatographie.</li> <li>• Interférences par contamination de l'air du récipient de dégazage ou du récipient de l'échantillon.</li> <li>• Contamination par les vêtements possible.</li> <li>• Eviter les matières plastiques.</li> <li>• Utilisation de matériels en verre ou en acier inoxydable.</li> <li>• Contamination croisée possible avec un système de dégazage utilisant un verre fritté.</li> <li>• Formation possible d'émulsions avec la présence d'agents tensioactifs.</li> <li>• Dégradation possible lors de la désorption thermique.</li> <li>• Eviter les points « froids » dans les conduites de transfert entre le piège adsorbant et le système d'injection chromatographique.</li> <li>• Obstruction possible par de la glace des capillaires si un système de cryofocalisation est utilisé et si les adsorbants ne sont pas totalement séchés après le dégazage.</li> <li>• Vieillessement des adsorbants utilisés dans les systèmes de dégazage et de piégeage.</li> <li>• Boucher les récipients en évitant de laisser un espace de tête.</li> <li>• Lorsque les échantillons contiennent du chlore libre ou un autre oxydant fort, il convient d'ajouter dans le récipient du thiosulfate de sodium solide.</li> <li>• Eviter les ouvertures et fermetures du flacon ainsi que la prise d'essai pour dilution (perte par évaporation).</li> </ul>

Gamme		LQ	Incertitude
0,1 à 10 µg/L			
<b>NF EN ISO 10301</b> <sup>[5]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure précise.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Personnel qualifié nécessaire.</li> <li>Interférences des gaz, des solvants et des composés organiques présent dans l'atmosphère du laboratoire.</li> <li>Ne pas conserver les réactifs dans des matières plastiques et les conserver à l'abri de la lumière.</li> <li>Interférences si la pureté du gaz vecteur en chromatographie est insuffisante.</li> <li>Le solvant utilisé pour l'extraction liquide/liquide doit être exempt d'hydrocarbures chlorés volatils.</li> <li>Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants.</li> </ul>	
Gamme		LQ	Incertitude
> 0,1µg/L			
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 15680 <sup>[4]</sup>	Dégazage, piégeage et désorption thermique / GC-MS ou GC-ECD ou GC-FID	Avec une dilution	Non
NF EN ISO 10301 <sup>[5]</sup>	Méthode par espace de tête statique ou extraction liquide/liquide / GC-MS ou GC-ECD	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur les matières en suspension).
<p>1] Selon la « Proposition de norme de qualité environnementale : chlorobenzène (108-90-7) ».</p> <p>2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation.</p> <p>3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets.</p> <p>4] NF EN ISO 15680, Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphthalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique.</p> <p>5] NF EN ISO 10301, Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils - Méthodes par chromatographie en phase gazeuse.</p>			

## S5\_Hexachlorobenzène

L'hexachlorobenzène est interdit en France mais il peut être produit de façon involontaire au cours de certaines fabrications (industrie du chlore et des solvants chlorés ou de l'incinération de déchets).

Du fait de son caractère hydrophobe, l'hexachlorobenzène est préférentiellement présent dans les sédiments (log Kow = 6,53), mais dans le cadre du programme de surveillance il doit être recherché dans l'eau vu que la NQE étant fixée dans l'eau (substance de l'état chimique).

Dans le cadre du RSDE :

Si 50 mg/L < MES < 250 mg/L : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation.

En cas d'échantillons chargés en MES ( $\geq 250$  mg/L), l'analyse sera faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	118-74-1
Code SANDRE	1199
Point de fusion	227-231°C
Point d'ébullition	319-326°C
Solubilité dans l'eau	0,006 mg/L à 25°C
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	0,01 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA	0,05 µg/L <sup>[1]</sup>
LQ imposée par le RSDE	0,01 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	0,01 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Basse : 16% Médiane : 22,5% Haute : 60%



Méthode d'extraction			
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>		Extraction liquide/liquide	
Méthode de détection			
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>		GC-ECD	
Caractéristiques des méthodes			
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
• Mesure précise.		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> <li>• Interférences des MES, de la matière organique et des colloïdes.</li> <li>• Interférences de toute substance dont le temps de rétention est indifférentiable de celui de l'hexachlorobenzène.</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants.</li> </ul>	
Gamme		LQ	Incertitude
Teneurs en MES jusqu'à 0,05 g/L		0,001 à 0,01 µg/L (AQUAREF)	(à des concentrations de 0,2 à 10 µg/L - AQUAREF - eau naturelle) <b>25%</b>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-ECD	Oui	Non
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation.</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets.</p> <p>[4] NF EN ISO 6468, Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide.</p>			

## S6\_Pentachlorobenzène

Le pentachlorobenzène n'est produit ni en France, ni dans l'Union Européenne. Il aurait été utilisé comme fongicide et retardateur de flamme. Du fait de son caractère hydrophobe, l'hexachlorobenzène est préférentiellement présent dans les sédiments ( $\log K_{ow} > 5$ ), mais dans le cadre du programme de surveillance il doit être recherché dans l'eau, la NQE étant fixée dans l'eau (substance de l'état chimique).

Dans le cadre du RSDE :

Si  $50 \text{ mg/L} < \text{MES} < 250 \text{ mg/L}$  : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation.

En cas d'échantillons chargés en MES ( $\geq 250 \text{ mg/L}$ ), l'analyse sera faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	608-93-5
Code SANDRE	1888
Point de fusion	86°C
Point d'ébullition	275-277°C
Solubilité dans l'eau	0,83 mg/L à 25°C
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	0,007 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA	1 µg/L <sup>[1]</sup>
LQ imposée par le RSDE	0,02 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	0,02 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Basse : 15% Médiane : 35% Haute : 55%

Méthode d'extraction			
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>		Extraction liquide/liquide	
Méthode de détection			
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>		GC-ECD	
Caractéristiques des méthodes			
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure précise.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Personnel qualifié nécessaire.</li> <li>Interférences des MES, de la matière organique et des colloïdes.</li> <li>Interférences de toute substance dont le temps de rétention est indifférentiable de celui du pentachlorobenzène.</li> <li>Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants.</li> </ul>	
Gamme		LQ	Incertitude
Teneurs en MES jusqu'à 0,05 g/L		0,01 à 0,1 µg/L [4]	RAS
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-ECD	Oui	Non
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation.</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets.</p> <p>[4] NF EN ISO 6468, Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide.</p>			

## S7 Trichlorobenzènes

Le 1,2,3-trichlorobenzène et le 1,2,4 trichlorobenzène sont utilisés en tant qu'intermédiaire pour la production de certains herbicides ou pigments. Il sont également employés comme solvants de procédés ou agents de teinture. En Europe, les trichlorobenzènes ne sont plus utilisés comme solvant dans les fluides diélectriques. Du fait de leur caractère amphiphile, les trichlorobenzènes sont répartis entre la phase aqueuse et les sédiments ( $5 > \log K_{ow} > 3$ ), mais dans le cadre du programme de surveillance ils doivent être recherchés dans l'eau, la NQE étant fixée dans l'eau (substance de l'état chimique).

La NQE concerne l'ensemble de la famille des trichlorobenzènes.

Dans le cadre du RSDE :

Le traitement de l'échantillon brut par filtration est à proscrire même si la concentration en MES > 250 mg/L, sinon perte par volatilisation.

### Propriétés physico-chimiques

	1,2,3-trichlorobenzène	1,2,4-trichlorobenzène	1,3,5-trichlorobenzène
Numéro CAS	87-61-6	120-82-1	108-70-3
Code SANDRE	1630	1283	1629
Point de fusion	53°C	17°C	63°C
Point d'ébullition	218,5°C	213,5°C	208°C
Solubilité dans l'eau	15 mg/L à 25°C	40 mg/L à 20-25°C	6 mg/L à 25°C
Caractéristique mesurée	µg/L		
NQE-Moy	0,4µg/L <sup>[1]</sup>		
NQE-CMA			
LQ imposée par le RSDE	1 µg/L <sup>[2]</sup>	1 µg/L <sup>[2]</sup>	1 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	1 µg/L	1 µg/L	1 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	35%	35%	35%

### Méthode d'extraction

NF EN ISO 15680 <sup>[4]</sup>	Dégazage, piégeage et désorption thermique
NF EN ISO 6468 <sup>[5]</sup>	Extraction liquide/liquide

### Méthode de détection

NF EN ISO 15680 <sup>[4]</sup>	GC-MS / GC-ECD / GC-FID
NF EN ISO 6468 <sup>[5]</sup>	GC-ECD

## Caractéristiques des méthodes

**NF EN ISO 15680 <sup>[4]</sup>**

Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> <li>• Les échantillons provenant d'échantillonneurs automatiques doivent être protégés de la lumière (flacons en verre brun).</li> <li>• Interférences des composés volatils durant l'échantillonnage, le transport, le stockage ou la préparation des échantillons (évaporation).</li> <li>• Interférences des composés organiques volatils provenant de l'air ambiant du laboratoire ou du réfrigérateur (diffusion).</li> <li>• Interférences si la pureté n'est pas suffisante pour le gaz du dégazage ou pour le gaz vecteur en chromatographie.</li> <li>• Interférences par contamination de l'air du récipient de dégazage ou du récipient de l'échantillon</li> <li>• Contamination par les vêtements possible.</li> <li>• Eviter les matières plastiques.</li> <li>• Utilisation de matériels en verre ou en acier inoxydable.</li> <li>• Contamination croisée possible avec un système de dégazage utilisant un verre fritté.</li> <li>• Formation possible d'émulsions avec la présence d'agents tensioactifs.</li> <li>• Dégradation possible lors de la désorption thermique.</li> <li>• Eviter les points « froids » dans les conduites de transfert entre le piège adsorbant et le système d'injection chromatographique.</li> <li>• Obstruction possible par de la glace des capillaires si un système de cryofocalisation est utilisé et si les adsorbants ne sont pas totalement séchés après le dégazage.</li> <li>• Vieillesse des adsorbants utilisés dans les systèmes de dégazage et de piégeage.</li> <li>• Boucher les récipients en évitant de laisser un espace de tête.</li> <li>• Lorsque les échantillons contiennent du chlore libre ou un autre oxydant fort, il convient d'ajouter dans le récipient du thiosulfate de sodium solide.</li> <li>• Eviter les ouvertures et fermetures du flacon ainsi que la prise d'essai pour dilution (perte par évaporation).</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
0,1 à 10 µg/L	0,3 à 3 µg/L [4]	RAS

NF EN ISO 6468 <sup>[5]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure précise.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Personnel qualifié nécessaire.</li> <li>Interférences des MES, de la matière organique et des colloïdes.</li> <li>Interférences de toute substance dont le temps de rétention est indifférentiable de celui des trichlorobenzènes.</li> <li>Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants.</li> </ul>	
Gamme		LQ	Incertitude
Teneurs en MES jusqu'à 0,05 g/L		0,01 à 0,1 µg/L [5]	RAS
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 15680 <sup>[4]</sup>	Dégazage, piégeage et désorption thermique / GC-MS ou GC-ECD ou GC-FID	Avec une dilution	Non
NF EN ISO 6468 <sup>[5]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-ECD	Oui	Non
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation.</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets.</p> <p>[4] NF EN ISO 15680, Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphtalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique.</p> <p>[5] NF EN ISO 6468, Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide.</p>			

## S8 Chlorophénols

La toxicité des chlorophénols vis à vis de nombreux organismes se traduit par une gamme étendue d'utilisations dans les domaines suivants : herbicides, défoliants, fongicides, bactéricides et germicides.

Le 2,4,6-trichlorophénol est plus précisément employé comme agent de protection du bois. Il sert également d'intermédiaire de synthèse dans la fabrication de substances phytosanitaires, du pentachlorophénol, du 2,3,4,6-tétrachlorophénol et de leurs sels de sodium. La majeure partie (85 %) de ces chlorophénols est retrouvée dans les eaux de surfaces.

Du fait de son caractère amphiphyle, le 2,4,6-trichlorophénol est réparti entre la phase aqueuse et les sédiments ( $\log 5 > Kow > 3$ ), mais dans le cadre du programme de surveillance il doit être recherché dans l'eau, la NQEp étant fixée dans l'eau (substance de l'état chimique). Il n'existe à ce jour pas de NQE sédiment.

Le 2,4,6-trichlorophénol est facilement biodégradable dans les eaux de surface. Plusieurs études ont montré que la substance ne se dégrade pas en milieu anaérobie.

Le pentachlorophénol est interdit dans les produits pour le grand public et son usage comme produit phytosanitaire n'est plus autorisé.

Dans le cadre du RSDE :

Si  $50 \text{ mg/L} < \text{MES} < 250 \text{ mg/L}$  : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation.

En cas d'échantillons chargés en MES ( $\geq 250 \text{ mg/L}$ ), l'analyse sera faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

### Propriétés physico-chimiques

	2,4,6-trichlorophénol	Pentachlorophénol
Numéro CAS	88-06-2	87-86-5
Code SANDRE	1549	1235
Point de fusion	68°C	191°C
Point d'ébullition	246°C	309°C (décomposition)
Solubilité dans l'eau	800 mg/L à 25°C	14 mg/L à 20°C
Caractéristique mesurée	µg/L	
NQE-Moy	4,1 µg/L <sup>[1]</sup>	0,4 µg/L <sup>[3]</sup>
NQE-CMA		1 µg/L <sup>[3]</sup>
LQ imposée par le RSDE	0,1 µg/L <sup>[2]</sup>	0,1 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[4]</sup>	0,1 µg/L	0,1 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[4]</sup>	Minimale : 2% Médiane : 22% Maximale : 60%	Minimale : 5% Médiane : 35% Maximale : 60%

Méthodes d'extraction	
NF EN 12673 <sup>[5]</sup>	Neutralisation, dérivatisation puis extraction liquide/liquide
ISO 8165-1 <sup>[6]</sup>	Extraction liquide/liquide
Méthodes de détection	
NF EN 12673 <sup>[5]</sup>	GC-ECD / GC-MS
ISO 8165-1 <sup>[6]</sup>	GC-ECD / GC-FID
Caractéristiques des méthodes	
NF EN 12673 <sup>[5]</sup>	
Points forts	Points sensibles
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire.</li> <li>• Interférences des agents de surface, des émulsifiants, des fortes concentrations de solvants polaires, des substances phénoliques et des matières en suspension.</li> <li>• Perturbation de l'échantillonnage si présence d'une deuxième phase liquide.</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants.</li> </ul>



Gamme	LQ	Incertitude
0,1 µg/L à 0,1 mg/L	Pentachlorophénol : 0,1 µg/L (AQUAREF) 0,126 µg/L <sup>[7]</sup> GC-ECD : 0,005 à 0,1 µg/L <sup>[7]</sup> GC-MS : 0,01 à 2,5 µg/L <sup>[7]</sup> 2,4,6 Trichlorophénol : GC-ECD : 0,005 à 0,1 µg/L <sup>[7]</sup> GC-MS : 0,01 à 2,5 µg/L <sup>[7]</sup>	Pentachlorophénol : GC-ECD : (à une concentration de 1,2 µg/l - INERIS - eau naturelle EVIAN ) : <b>10%</b> (à une concentration de 0,25 µg/l - INERIS - eau naturelle EVIAN ) : <b>20%</b> GC-ECD ou GC-MS <sup>[8]</sup> : (à une concentration de 0,191 µg/L - eau naturelle) <b>130%</b> (à 0,46 µg/L- eau résiduaire) : <b>120%</b> <sup>[9]</sup> (à 0.21µg/L - eau résiduaire) : <b>134%</b> <sup>[10]</sup> 2,4,6 trichlorophénol : (à 0.97µg/L - eau résiduaire) : <b>124%</b> <sup>[10]</sup>
<b>ISO 8165-1 <sup>[6]</sup></b>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure précise.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Personnel qualifié nécessaire.</li> <li>Interférences des agents de surface, des émulsifiants, des fortes concentrations de solvants polaires et des matières en suspension.</li> <li>Perturbation de l'échantillonnage si présence d'une deuxième phase liquide.</li> <li>Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants.</li> </ul>	

Gamme		LQ	Incertitude
0,1 µg/L à 1 mg/L		RAS	<p><u>Pentachlorophénol</u> :</p> <p><u>GC-ECD</u> :</p> <p>(à une concentration de 1,2 µg/l - INERIS - eau naturelle EVIAN ) : <b>10%</b></p> <p>(à une concentration de 0,25 µg/l - INERIS - eau naturelle EVIAN ) : <b>20%</b></p> <p><u>GC-ECD ou GC-MS</u> <sup>[8]</sup> :</p> <p>(à une concentration de 0,191 µg/L - eau naturelle) <b>130%</b></p> <p>(à 0,46 µg/L- eau résiduaire) : <b>120%</b> <sup>[9]</sup></p> <p>(à 0.21µg/L - eau résiduaire) : <b>134%</b> <sup>[10]</sup></p> <p><u>2,4,6 trichlorophénol</u> :</p> <p>(à 0.97µg/L - eau résiduaire) : <b>124%</b> <sup>[10]</sup></p>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN 12673 <sup>[5]</sup>	Neutralisation, dérivatisation puis extraction liquide/liquide / GC-ECD ou GC-MS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension).
ISO 8165-1 <sup>[6]</sup>	Extraction liquide/liquide GC-ECD ou GC-FID	Oui	Non
<p>[1] Selon la circulaire du 07/05/07 définissant les " normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) " des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau.</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation.</p> <p>[3] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.</p> <p>[4] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets.</p> <p>[5] NF EN 12673, Dosage par chromatographie en phase gazeuse de certains chlorophénols dans les eaux.</p> <p>[6] ISO 8165-1, Dosage des phénols monovalents sélectionnés -Partie 1 : méthode par chromatographie en phase gazeuse après enrichissement par extraction.</p> <p>[7] Rapport BRGM/RP-55049-FR d'AQUAREF (Déc 2009) LQ estimée selon le rapport signal sur bruit selon la norme ISO/DIS 13530.</p> <p>[8] Données issues du OCIL : EIL-HAP/ Chlorophénols-INERIS-DRC-08-95687-16264B, incertitude à k=2.</p> <p>[9] EIL INERIS 2004, Pesticides et chlorophénols, incertitude à k=2.</p> <p>[10] EIL INERIS 2008, HAP et chlorophénols, incertitude à k=2.</p>			

## S9\_Carbones organiques hautement volatils (COHV)

Les COHV sont principalement utilisés comme solvants (dégraissage, nettoyage, etc.) et comme intermédiaires dans la fabrication de solvants. L'industrie chimique est le principal émetteur de ces composés.

Le 1,2-dichloroéthane est très peu soluble dans l'eau mais miscible à la plupart des solvants organiques. Il dissout un grand nombre de substances telles que graisses, huiles, résines, etc. Il est principalement utilisé comme intermédiaire dans la synthèse du chlorure de vinyle.

Le chloroforme est une molécule d'origine naturelle et sa présence dans l'environnement est due pour 90% à ses émissions non anthropiques. Le chloroforme est utilisé principalement pour la fabrication du chlorodifluorométhane (HCFC-22) destiné à la réfrigération ou à la production de chloro-fluoropolymères. Il est également employé en papeterie (blanchissement au chlore).

Le dichlorométhane est l'un des principaux solvants chlorés. Il est principalement utilisé dans l'industrie métallurgique ou pharmaceutique.

L'hexachlorobutadiène est insoluble dans l'eau. Ce composé, sous-produit de la production de substances chlorées, n'est plus utilisé en Europe.

Le tétrachloroéthylène est pratiquement insoluble dans l'eau mais dissout un grand nombre de substances telles que graisses, huiles, résines, etc. De par cette propriété, il est principalement utilisé dans l'industrie du textile.

Le tétrachlorure de carbone est un solvant chloré fortement réactif. Il était utilisé pour la fabrication des chlorofluorocarbones (CFC) et comme agent de dégraissage. Il fait actuellement l'objet d'une interdiction de production et d'utilisation au sein de l'Union Européenne (sauf dérogation). Il peut être employé dans certains secteurs de fabrication de produits chimiques organiques de base.

Le trichloroéthylène est principalement employé comme solvant (textile, pièces métallique, etc.) et comme intermédiaire réactionnel. Insoluble dans l'eau, il permet la dissolution de la plupart des composés organiques.

Du fait de son caractère hydrophobe, l'hexachlorobutadiène est préférentiellement présent dans les sédiments ( $\log K_{ow} > 4$ ), mais dans le cadre du programme de surveillance il est recherché dans l'eau car la NQE est fixée dans l'eau (substance de l'état chimique).

Du fait de leur caractère hydrophile, le 1,2-dichloroéthane, le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrachloroéthylène, le tétrachlorure de carbone et le trichloroéthylène sont préférentiellement présents sous forme dissoute ( $\log K_{ow} < 3$ ). Dans le cadre du programme de surveillance ils doivent être recherchés dans l'eau brute, la NQE étant fixée dans l'eau brute

Dans le cadre du RSDE :

Le traitement de l'échantillon brut par filtration est à proscrire même si la concentration en MES  $> 250$  mg/l, sinon perte des COHV par volatilisation. Réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut.

Propriétés physico-chimiques							
	1,2-Dichloroéthane	Chloroforme	Dichlorométhane	Hexachlorobutadiène	Tétrachloroéthylène	Tétrachlorure de carbone	Trichloroéthylène
Numéro CAS	107-06-2	67-66-3	75-09-2	87-68-3	127-18-4	56-23-5	79-01-6
Code SANDRE	1161	1135	1168	1652	1272	1276	1286
Point de fusion	-36°C	-63,5°C	-95,1°C	-18°C	22°C	-23°C	-84,8°C
Point d'ébullition	83,5°C	61,3°C	39,75°C	212°C	121°C	76,8°C	86,7°C
Solubilité dans l'eau	9000 mg/L à 20°C	8200 mg/L à 20°C	20 000 mg/L à 20°C	3,23 mg/L à 25°C	150 mg/L à 25°C	1160 à 25°C	1100 mg/L à 25°C
Caractéristique mesurée	µg/L						
NQE-Moy	10 µg/L <sup>[1]</sup>	2,5 µg/L <sup>[1]</sup>	20 µg/L <sup>[4]</sup>	0,1 µg/L <sup>[1]</sup>	10 µg/L <sup>[1]</sup>	12 µg/L <sup>[1]</sup>	10 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA				0,6 µg/L <sup>[1]</sup>	10 µg/L <sup>[1]</sup>		
LQ imposée par le RSDE	2 µg/L <sup>[2]</sup>	1 µg/L <sup>[2]</sup>	5 µg/L <sup>[2]</sup>	0,5 µg/L <sup>[2]</sup>	0,5 µg/L <sup>[2]</sup>	0,5 µg/L <sup>[2]</sup>	0,5 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	2 µg/L	1 µg/L	5 µg/L	0,5 µg/L	0,5 µg/L	0,5 µg/L	0,5 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Minimale : 10% Médiane : 35% Maximale : 55%	Minimale : 10% Médiane : 32% Maximale : 60%	Minimale : 3% Médiane : 35% Maximale : 60%	Minimale : 20% Médiane : 60% Maximale : 60%	Minimale : 12% Médiane : 30% Maximale : 70%	Minimale : 11% Médiane : 35% Maximale : 70%	Minimale : 10% Médiane : 35% Maximale : 70%
Méthodes d'extraction							
NF EN ISO 15680 <sup>[4]</sup>	Dégazage, piégeage et désorption thermique						
NF EN ISO 10301 <sup>[5]</sup>	Méthode par espace de tête statique ou extraction liquide/liquide						

Méthodes de détection	
NF EN ISO 15680 <sup>[4]</sup>	GC-MS ou GC-ECD
NF EN ISO 10301 <sup>[5]</sup>	GC-MS ou GC-ECD
Caractéristiques des méthodes	
NF EN ISO 15680 <sup>[4]</sup>	
Points forts	Points sensibles
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Mesure sélective par GC-MS (identification sûre des composés à analyser).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Les échantillons provenant d'échantillonneurs automatiques doivent être protégés de la lumière (flacons en verre brun)</li> <li>• Interférences des composés volatils durant l'échantillonnage, le transport, le stockage ou la préparation des échantillons (évaporation)</li> <li>• Interférences des composés organiques volatils provenant de l'air ambiant du laboratoire ou du réfrigérateur (diffusion)</li> <li>• Interférences si la pureté n'est pas suffisante pour le gaz du dégazage ou pour le gaz vecteur en chromatographie</li> <li>• Interférences par contamination de l'air du récipient de dégazage ou du récipient de l'échantillon</li> <li>• Contamination par les vêtements possible</li> <li>• Eviter les matières plastiques</li> <li>• Utilisation de matériels en verre ou en acier inoxydable</li> <li>• Contamination croisée possible avec un système de dégazage utilisant un verre fritté</li> <li>• Formation possible d'émulsions avec la présence d'agents tensioactifs (arrêt immédiat de la manipulation)</li> <li>• Dégradation possible lors de la désorption thermique</li> <li>• Eviter les points « froids » dans les conduites de transfert entre le piège adsorbant et le système d'injection chromatographique</li> <li>• Obstruction possible par de la glace des capillaires si un système de cryofocalisation est utilisé et si les adsorbants ne sont pas totalement séchés après le dégazage</li> <li>• Vieillesse des adsorbants utilisés dans les systèmes de dégazage et de piégeage</li> </ul>

Gamme	LQ	Incertitude
Jusqu'à 100 µg/L	<p>1,2-Dichloroéthane :  <b>2 µg/L</b> (GC-MS - AQUAREF)            Chloroforme :  <b>1 µg/L</b> (GC-MS ou GC-ECD - AQUAREF)            Dichlorométhane :  <b>0,01 µg/L</b> (GC-MS - AQUAREF)            Hexachlorobutadiène :  <b>0,6 µg/L</b> (GC-MS - AQUAREF)            Tétrachloroéthylène :  <b>0,005 à 0,0068 µg/L</b> (GC-MS - AQUAREF)            Tétrachlorure de carbone :  <b>1 µg/L</b> (GC-MS - AQUAREF) <sup>[6]</sup>            Trichloroéthylène :  <b>0,004 à 0,067 µg/L</b> (GC-MS - AQUAREF)</p>	<p>1,2-Dichloroéthane :            GC-ECD : (à une concentration de 91,4 µg/L -            AQUAREF - eau d'alimentation - k=2 )  <b>75%</b></p>
<b>NF EN ISO 10301 <sup>[5]</sup></b>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Mesure sélective par GC-MS (identification sûre des composés à analyser).</li> <li>• Mesure adaptée aux effluents industriels.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences des gaz, des solvants et des composés organiques présent dans l'atmosphère du laboratoire</li> <li>• Ne pas conserver les réactifs dans des matières plastiques et les conserver à l'abri de la lumière</li> <li>• Interférences si la pureté du gaz vecteur en chromatographie est insuffisante</li> <li>• Le solvant utilisé pour l'extraction liquide/liquide doit être exempt d'hydrocarbures chlorés volatils</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	

Gamme	LQ	Incertitude <sup>[7]</sup>
RAS	<p><u>1,2-Dichloroéthane :</u>  <b>5-10 µg/L</b> (extraction liquide/liquide)  <b>100 µg/L</b> (espace de tête)  <b>2 µg/L</b> (espace de tête et GC-MS) <sup>[6]</sup>  <b>2 µg/L</b> (espace de tête et GC-ECD) <sup>[6]</sup></p> <p><u>Chloroforme :</u>  <b>0,05-0,3 µg/L</b> (extraction liquide/liquide)  <b>0,3 µg/L</b> (espace de tête)  <b>1 µg/L</b> (GC-ECD - AQUAREF)</p> <p><u>Dichlorométhane :</u>  <b>50 µg/L</b> (extraction liquide/liquide)  <b>50 µg/L</b> (espace de tête)  <b>5,2 µg/L</b> (espace de tête et GC-MS) <sup>[6]</sup>  <b>10 µg/L</b> (espace de tête et GC-ECD) <sup>[6]</sup></p> <p><u>Hexachlorobutadiène :</u>  <b>0,01 µg/L</b> (extraction liquide/liquide)  <b>1 µg/L</b> (espace de tête et GC-MS) <sup>[6]</sup></p> <p><u>Tétrachloroéthylène :</u>  <b>0,1 µg/L</b> (extraction liquide/liquide)  <b>0,2 µg/L</b> (espace de tête)  <b>1 µg/L</b> (espace de tête et GC-MS) <sup>[6]</sup>  <b>0,2 à 0,5 µg/L</b> (espace de tête et GC-ECD) <sup>[6]</sup></p> <p><u>Tétrachlorure de carbone :</u>  <b>0,01 à 0,1 µg/L</b> (extraction liquide/liquide)  <b>0,1 µg/L</b> (espace de tête)</p> <p><u>Trichloroéthylène :</u>  <b>0,05 à 0,1 µg/L</b> (extraction liquide/liquide)  <b>0,2 µg/L à 0,5 µg/L</b> <sup>[6]</sup> (espace de tête)  <b>1 µg/L</b> (espace de tête et GC-MS) <sup>[6]</sup></p>	<p><u>1,2-Dichloroéthane :</u>  (à une concentration de 171 µg/L - eau résiduaire -  MES = 250 mg/L)  <b>62%</b></p> <p><u>Chloroforme :</u>  (à une concentration de 9,05 µg/L - eau résiduaire -  MES = 250 mg/L)  <b>50%</b></p> <p><u>Dichlorométhane :</u>  (à une concentration de 262 µg/L - eau résiduaire - MES  = 250 mg/L)  <b>72%</b></p> <p><u>Hexachlorobutadiène :</u>  (à une concentration de 0,19 µg/L - eau résiduaire -  MES = 250 mg/L)  <b>158%</b></p> <p><u>Tétrachloroéthylène :</u>  (à une concentration de 0,68 µg/L - eau résiduaire -  MES = 250 mg/L)  <b>78%</b></p> <p><u>Trichloroéthylène :</u>  (à une concentration de 5,80 µg/L - eau résiduaire -  MES = 250 mg/L)  <b>126%</b></p>

Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 15680 [4]	Dégazage, piégeage et désorption thermique / GC-MS ou GC-ECD	Avec une dilution	Non
NF EN ISO 10301 [5]	Méthode par espace de tête statique ou extraction liquide/liquide / GC-MS ou GC-ECD	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur les matières en suspension)

[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE

[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation

[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets

[4] NF EN ISO 15680, Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphtalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique

[5] NF EN ISO 10301, Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils - Méthodes par chromatographie en phase gazeuse

[6] AQUAREF - Médiane des LQ couramment constatées en routine

[7] EIL INERIS 2003, Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et les Composés Organohalogénés Volatils, incertitude à k=2



## S10\_Diphényléthers bromés (BDE)

Les PBDE sont une catégorie de substances chimiques utilisés comme retardateurs de flamme, et leur présence dans l'environnement est essentiellement d'origine anthropique. Ils sont généralement synthétisés sous la forme de mélanges.

Trois PBDE sont commercialisés le plus fréquemment :

- le pentabromodiphényléther (BDE99 et BDE100)
- l'octabromodiphényléther
- le décabromodiphényléther (BDE 209)

Ces composés sont utilisés comme produits ignifuges dans une grande variété de produits de consommation. Ils sont tous lipophiles avec une faible solubilité dans l'eau. Ils doivent être recherchés dans l'eau, la NQE étant fixée dans l'eau (substance de l'état chimique). Il n'existe à ce jour pas de NQE sédiment. La NQE n'est pas disponible pour les composés individuels, mais disponible pour la famille des congénères suivants : BDE 28 (TriBDE), BDE 47, (TetraBDE), BDE 99 (PentaBDE), BDE 100 (PentaBDE), BDE 153 (HexaBDE) et BDE 154 (HexaBDE). Mais le BDE 28 (TriBDE) ne fait pas partie des congénères pouvant être analysés par l'ISO 22032.

Dans le cadre du RSDE :

L'analyse se fait uniquement sur la matrice particulaire à partir d'une teneur en MES  $\geq 50$  mg/L. L'ensemble des diphényléthers polybromés analysables par ISO 22032 est réalisé (BDE47, BDE99, BDE100, BDE153, BDE 154 et BDE209).

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	BDE 47 : 5436-43-1 BDE 99 : 60348-60-9 BDE 100 : 189084-64-8	BDE 153 : 68631-49-2 BDE 154 : 207122-15-4 BDE 183 : 207122-16-5 BDE 209 : 1163-19-5
------------	--	---

Code SANDRE	BDE 47 : 2919 BDE 99 : 2916 BDE 100 : 2915	BDE 153 : 2912 BDE 154 : 2911 BDE 183 : 2910 BDE 209 : 1815
Point de fusion	Dépend des composés	
Point d'ébullition	Dépend des composés	
Solubilité dans l'eau	0,0001 à 0,0133 mg/L à 25°C	
Caractéristique mesurée	µg/L	
NQE-Moy	0,0005 µg/L <sup>[1]</sup>	
NQE-CMA		
LQ imposée par le RSDE	0,05 µg/L <sup>[2]</sup>	
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	0,05 µg/L	
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Minimale : 20% Médiane : 35% Maximale : 50%	
<b>Méthodes de mesure d'extraction</b>		
ISO 22032 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide	
<b>Méthodes de mesure de détection</b>		
ISO 22032 <sup>[4]</sup>	GC-MS	

Caractéristiques des méthodes de détection			
ISO 22032 <sup>[4]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
• Mesure précise		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié requis</li> <li>• Interférences possibles du 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphényle (BB-153) et du tétrabromobisphénol A</li> <li>• Interférences possible des composés bromés (par exemple les éthers diphenyliques bromés) compris dans des polymères organiques (poussières, bouchons flacons, matériel en plastique, etc.)</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> <li>• L'analyse du BDE 209, très instable thermiquement, pose des problèmes et requiert davantage de précautions que l'analyse des autres BDE</li> </ul>	
Gamme		LQ	Incertitude
0,05 µg/kg à 25 µg/kg de congénères tétrabromés à octabromés 0,3 µg/kg à 100 µg/kg d'éther diphenylique décabromé			(à une concentration de 121 µg/L -eau résiduaire ) <sup>[5]</sup> <b>90% à 110%</b> (composés tri- à heptabromés)
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
ISO 22032 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-MS	Oui	Oui, mais testée sur des boues d'épuration (pas connaissance des concentrations en boue)
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[4] ISO 22032, Dosage d'une sélection d'éthers diphenyliques polybromés dans des sédiments et des boues d'épuration - Méthode par extraction et chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse</p> <p>[5] Incertitudes provenant de EIL PBDE 2009, calculées en multipliant par 2 le coefficient de reproductibilité obtenu pour l'eau résiduaire</p>			

## S11\_Anthracène

L'anthracène est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP).

Il est principalement utilisé comme intermédiaire dans la préparation de matières colorantes. La fabrication de peintures de pigments et de colorants demeure alors un émetteur principal de ce composé, suivi par les secteurs de la chimie et l'industrie pétrolière.

Du fait de son caractère hydrophobe, l'anthracène est préférentiellement présent dans les sédiments (log Kow = 4,45), mais dans le cadre du programme de surveillance ils doivent être recherchés dans l'eau, les NQE étant fixées dans l'eau. Il n'existe à ce jour pas de NQE sédiment.

L'anthracène est considéré comme une substance organique volatile.

Dans le cadre du RSDE :

Le traitement de l'échantillon brut par filtration est à proscrire même si la concentration en MES > 250 mg/l, sinon perte de l'anthracène par volatilisation. Réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	120-12-7
Code SANDRE	1458
Point de fusion	218°C
Point d'ébullition	340,9°C
Solubilité dans l'eau	0,041 mg/L à 25°C
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	0,1 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA	0,4 µg/L
LQ imposée par le RSDE	0,01 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	0,01 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Basse : 18% Médiane : 35% Haute : 60%

Méthode d'extraction		
NF EN ISO 17993 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide	
NF EN ISO 28540 <sup>[5]</sup>	Extraction liquide/liquide	
Méthode de détection		
NF EN ISO 17993 <sup>[4]</sup>	HPLC avec détection par fluorescence	
NF EN ISO 28540 <sup>[5]</sup>	GC-MS	
Caractéristiques des méthodes		
NF EN ISO 17993 <sup>[4]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure précise et sensible (LQ : 0,001 µg/L)</li> <li>Mesure plus sensible que par GC-MS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Personnel qualifié nécessaire</li> <li>Ne pas utiliser de matières plastiques ou d'autres matières organiques durant l'échantillonnage, le stockage ou l'extraction</li> <li>Eviter d'utiliser des tubes en silicone, en caoutchouc si des échantillonneurs automatiques sont utilisés</li> <li>Protéger les échantillons de la lumière directe du soleil</li> <li>Pertes possibles lors du stockage de l'échantillon, par adsorption sur les parois des récipients</li> <li>Interférences des composés fluorescents ou diminuant la fluorescence</li> <li>Interférences si l'élimination des solvants employés pour le prétraitement de l'échantillon est incomplète</li> <li>Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude <sup>[6]</sup>
Teneurs supérieures à 0,01 µg/L (Eaux de surface)	<b>0,001 µg/L</b> (INERIS) <b>0,005 µg/L</b> <sup>[6]</sup> (LQ mode)	(à une concentration de 0,069 µg/L - eau résiduaire) <b>90%</b>

NF EN ISO 28540 <sup>[5]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure précise et sélective (identification précise de l'antracène)</li> <li>Mesure plus sélective que par HPLC/Fluorescence</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Personnel qualifié nécessaire</li> <li>Ne pas utiliser de matières plastiques ou d'autres matières organiques durant l'échantillonnage, le stockage ou l'extraction</li> <li>Formation possible d'émulsions avec l'utilisation d'agents tensioactifs</li> <li>Eviter d'utiliser des tubes en silicone en caoutchouc si des échantillonneurs automatiques sont utilisés.</li> <li>Protéger les échantillons de la lumière directe du soleil (conservation dans des récipients ambrés sinon conservation à l'abri de la lumière)</li> <li>Pertes possibles lors du stockage de l'échantillon, par adsorption sur les parois des récipients</li> <li>Interférences des substances qui co-éluent avec les HAP</li> <li>Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme		LQ	Incertitude <sup>[6]</sup>
Teneurs supérieures à 0,01 µg/L (Eaux de surface) Teneurs en MES jusqu'à 150 mg/L		<b>0,01 µg/L</b> (AQUAREF) <b>0,005 µg/L</b> <sup>[6]</sup> (LQ mode)	(à une concentration de 0,069 µg/L - eau résiduaire) <b>90%</b>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 17993 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide / HPLC avec détection par fluorescence	Modifications à apporter au protocole	Non
NF EN ISO 28540 <sup>[5]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-MS	Modifications à apporter au protocole	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension)
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[4] NF EN ISO 17993, Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide</p> <p>[5] NF EN ISO 28540, Détermination de 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (CG-SM)</p> <p>[6] EIL INERIS 2008, HAP et chlorophénols, incertitude à k=2</p>			

## S12\_Benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(g,h,i)pérylène, benzo(k)fluoranthène, fluoranthène et indeno(1,2,3-cd)pyrène

Ces composés sont des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(g,h,i)pérylène, le benzo(k)fluoranthène et l'indeno(1,2,3-cd)pyrène sont les 5 HAP classés prioritaires dangereux par la DCE.

La chimie et la métallurgie apparaissent comme les principaux secteurs industriels émetteurs. Ils sont utilisés notamment dans les polymères, les teintures et les pigments et les solvants. Certains HAP sont présents naturellement dans les dérivés du pétrole. Le traitement des déchets (incinération) est également une source de rejet.

- Le benzo(a)pyrène ne trouve actuellement aucune application dans l'industrie. Il entre dans la fabrication de produits étalons et certains laboratoires de toxicologie l'utilisent.
- Le fluoranthène est très persistant dans l'environnement. Il ne semble plus être produit industriellement en tant que tel. Il a été utilisé comme revêtement de protection ou comme intermédiaire réactionnel. En tant que HAP, il reste présent dans de nombreuses applications (chimie, parachimie et métallurgie).
- Excepté pour la recherche, il n'existe pas d'utilisation connue du benzo(b)fluoranthène ou de l'indeno(1,2,3-cd)pyrène.

Du fait de leur caractère hydrophobe, le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le fluoranthène, le benzo(g,h,i)pérylène, le benzo(k)fluoranthène et l'indeno(1,2,3-cd)pyrène sont préférentiellement présents dans les sédiments ( $\log K_{ow} > 5$ ), mais dans le cadre du programme de surveillance ils doivent être recherchés dans l'eau, les NQE étant fixées dans l'eau. Il n'existe à ce jour pas de NQE sédiment.

Dans le cadre du RSDE :

Si  $50 \text{ mg/L} < \text{MES} < 250 \text{ mg/L}$  : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation.

En cas d'échantillons chargés en MES ( $\geq 250 \text{ mg/L}$ ), l'analyse est faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

### Propriétés physico-chimiques

	Benzo(a)pyrène	Benzo(b)fluoranthène	Benzo(k)fluoranthène	Benzo(g,h,i)pérylène	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	Fluoranthène
Numéro CAS	50-32-8	205-99-2	207-08-9	191-24-2	193-39-5	206-44-0
Code SANDRE	1115	1116	1117	1118	1204	1191
Point de fusion	175°C	168°C	217°C	278°C	164°C	109-111°C
Point d'ébullition	475°C	481°C	480°C	550°C	536°C	375°C

Solubilité dans l'eau	0,0038 mg/L à 25°C	0,012 mg/L à 20°C	0,00076 mg/L à 25°C	0,00026 mg/L à 25°C	0,00005 mg/L à 25°C	0,265 mg/L à 25°C
Caractéristique mesurée	µg/L					
NQE-Moy	0,05 µg/L <sup>[1]</sup>	0,03 µg/L <sup>[1]</sup> (somme benzo(b)fluoranthène et benzo(k)fluoranthène)		0,002 µg/L <sup>[1]</sup> (somme benzo(g,h,i)perylène et indeno(1,2,3-cd)pyrène)		0,1 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA	0,1 µg/L <sup>[1]</sup>					1 µg/L <sup>[1]</sup>
LQ imposée par le RSDE	0,01 µg/L <sup>[2]</sup>	0,01 µg/L <sup>[2]</sup>	0,01 µg/L <sup>[2]</sup>	0,01 µg/L <sup>[2]</sup>	0,01 µg/L <sup>[2]</sup>	0,01 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	0,01 µg/L	0,01 µg/L	0,01 µg/L	0,01 µg/L	0,01 µg/L	0,01 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Basse : 10% Médiane : 35% Haute : 42%	Basse : 10% Médiane : 26% Haute : 40%	Basse : 14% Médiane : 18% Haute : 35%	Basse : 10% Médiane : 22% Haute : 40%	Basse : 7% Médiane : 25% Haute : 90%	Basse : 10% Médiane : 26% Haute : 60%
<b>Méthode d'extraction</b>						
NF EN ISO 17993 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide					
NF EN ISO 28540 <sup>[5]</sup>	Extraction liquide/liquide					
ISO 7981-2 <sup>[6]</sup>	Extraction liquide/liquide					
<b>Méthode de détection</b>						
NF EN ISO 17993 <sup>[4]</sup>	HPLC avec détection par fluorescence					
NF EN ISO 28540 <sup>[5]</sup>	GC-MS					
ISO 7981-2 <sup>[6]</sup>	HPLC avec détection par fluorescence					
<b>Caractéristiques des méthodes</b>						
<b>NF EN ISO 17993 <sup>[4]</sup></b>						



Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise et très sensible (LQ 0,001 µg/L).</li> <li>• Mesure plus sensible que par GC-MS.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Ne pas utiliser de matières plastiques ou d'autres matières organiques durant l'échantillonnage, le stockage ou l'extraction</li> <li>• Eviter d'utiliser des tubes en silicone en caoutchouc si des échantillonneurs automatiques sont utilisés</li> <li>• Protéger les échantillons de la lumière directe du soleil</li> <li>• Pertes possibles lors du stockage de l'échantillon, par adsorption sur les parois des récipients</li> <li>• Interférences des composés fluorescents ou diminuant la fluorescence</li> <li>• Interférences si l'élimination des solvants employés pour le prétraitement de l'échantillon est incomplète</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude <sup>[7]</sup>
Teneurs supérieures à 0,01 µg/L (Eaux de surface)	<p><b>0,001 µg/L</b> (INERIS)  <b>0,005 µg/L</b> <sup>[7]</sup> (LQ mode)</p>	<p><u>Benzo(a)pyrène</u> :  (à une concentration de 0,080 µg/L - eau résiduaire) <b>66%</b>  <u>Benzo(b)fluoranthène</u> :  (à une concentration de 0,087 µg/L - eau résiduaire) <b>60%</b>  <u>Benzo(k)fluoranthène</u> :  (à une concentration de 0,093 µg/L - eau résiduaire) <b>63%</b>  <u>Benzo(g,h,i)pérylène</u> :  (à une concentration de 0,077 µg/L - eau résiduaire) <b>68%</b>  <u>Indeno(1,2,3-cd)pyrène</u> :  (à une concentration de 0,081 µg/L - eau résiduaire) <b>68%</b>  <u>Fluoranthrène</u> :  (à une concentration de 0,072 µg/L - eau résiduaire) <b>54%</b></p>

**NF EN ISO 28540 <sup>[5]</sup>**

<b>Points forts</b>		<b>Points sensibles</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise et sélective (identification précise des composés recherchés).</li> <li>• Mesure plus sélective que par HPLC/Fluorescence.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Ne pas utiliser de matières plastiques ou d'autres matières organiques durant l'échantillonnage, le stockage ou l'extraction</li> <li>• Formation possible d'émulsions avec l'utilisation d'agents tensioactifs</li> <li>• Eviter d'utiliser des tubes en silicone en caoutchouc si des échantillonneurs automatiques sont utilisés.</li> <li>• Protéger les échantillons de la lumière directe du soleil (conservation dans des récipients ambrés sinon conservation à l'abri de la lumière)</li> <li>• Pertes possibles lors du stockage de l'échantillon, par adsorption sur les parois des récipients</li> <li>• Interférences des substances qui co-éluent avec les HAP</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
<b>Gamme</b>		<b>LQ</b>	<b>Incertitude <sup>[7]</sup></b>
<p>Teneurs supérieures à 0,01 µg/L (Eaux de surface) Teneurs en MES jusqu'à 150 mg/L</p>		<p><b>0,01 µg/L</b> (AQUAREF) <b>0,005 µg/L <sup>[7]</sup></b> (LQ mode)</p>	<p><u>Benzo(a)pyrène</u> : (à une concentration de 0,080 µg/L - eau résiduaire) <b>66%</b></p> <p><u>Benzo(b)fluoranthène</u> : (à une concentration de 0,087 µg/L - eau résiduaire) <b>60%</b></p> <p><u>Benzo(k)fluoranthène</u> : (à une concentration de 0,093 µg/L - eau résiduaire) <b>63%</b></p> <p><u>Benzo(g,h,i)pérylène</u> : (à une concentration de 0,077 µg/L - eau résiduaire) <b>68%</b></p> <p><u>Indeno(1,2,3-cd)pyrène</u> : (à une concentration de 0,081 µg/L - eau résiduaire) <b>68%</b></p> <p><u>Fluoranthrène</u> : (à une concentration de 0,072 µg/L - eau résiduaire) <b>54%</b></p>

ISO 7981-2 <sup>[6]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise et très sensible (LQ 0,001 µg/L).</li> <li>• Mesure plus sensible que par GC-MS.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Eviter toutes matières plastiques</li> <li>• Eviter d'utiliser des tubes en silicone en caoutchouc si des échantillonneurs automatiques sont utilisés.</li> <li>• Protéger les échantillons de la lumière directe du soleil</li> <li>• Pertes possibles lors du stockage de l'échantillon, par adsorption sur les parois des récipients</li> <li>• Interférences des composés fluorescents ou diminuant la fluorescence et des composés co-éluants avec les HAP</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude <sup>[7]</sup>
<p>Teneurs supérieures à 0,005 µg/L (Eaux de surface)            Jusqu'à 1000 µg/L pour la somme des 6 HAP dans les eaux usées</p>	<p><b>1 µg/L</b>            (AQUAREF)  <b>0,005 µg/L <sup>[7]</sup></b> (LQ mode)</p>	<p><u>Benzo(a)pyrène</u> :            (à une concentration de 0,080 µg/L - eau résiduaire) <b>66%</b>  <u>Benzo(b)fluoranthène</u> :            (à une concentration de 0,087 µg/L - eau résiduaire) <b>60%</b>  <u>Benzo(k)fluoranthène</u> :            (à une concentration de 0,093 µg/L - eau résiduaire) <b>63%</b>  <u>Benzo(g,h,i)pérylène</u> :            (à une concentration de 0,077 µg/L - eau résiduaire) <b>68%</b>  <u>Indeno(1,2,3-cd)pyrène</u> :            (à une concentration de 0,081 µg/L - eau résiduaire) <b>68%</b>  <u>Fluoranthrène</u> :            (à une concentration de 0,072 µg/L - eau résiduaire) <b>54%</b></p>

Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 17993 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide / HPLC avec détection par fluorescence	Modifications à apporter au protocole	Non
NF EN ISO 28540 <sup>[5]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-MS	Modifications à apporter au protocole	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension)
NF EN ISO 7981-2 <sup>[6]</sup>	Extraction liquide/liquide / HPLC avec détection par fluorescence	Modifications à apporter au protocole (eaux modérément polluées)	Non
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[4] NF EN ISO 17993, Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide</p> <p>[5] NF EN ISO 28540, Détermination de 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (CG-SM)</p> <p>[6] ISO 7981-2, Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) - Partie 2: Dosage de six HAP par chromatographie de haute performance en phase liquide avec détection fluorimétrique à la suite d'une extraction liquide-liquide</p> <p>[7] EIL INERIS 2008, HAP et chlorophénols, incertitude à k=2</p>			

## S13\_Naphtalène

Le naphtalène est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP).

Il peut être utilisé comme insecticide ou comme intermédiaire chimique. La quasi-totalité du naphtalène rejeté dans l'environnement l'est dans l'atmosphère. Les concentrations dans l'eau ont tendance à être faibles sauf à proximité immédiate des sources de rejets ponctuelles. Sa présence dans l'environnement est essentiellement liée à une pyrolyse incomplète.

Les secteurs de la chimie, de la parachimie et l'industrie pétrolière sont les principaux émetteurs.

L'anthracène se révèle être moins hydrophobe que les autres HAP (logKow = 3,3). Il est peu retrouvé dans l'eau et les sédiments mais dans le cadre du programme de surveillance il doit être recherché dans l'eau, la NQE étant fixée dans l'eau.

L'anthracène est considéré comme une substance organique volatile.

Dans le cadre du RSDE :

Le traitement de l'échantillon brut par filtration est à proscrire même si la concentration en MES > 250 mg/l, sinon perte de l'anthracène par volatilisation. Réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	91-20-3
Code SANDRE	1517
Point de fusion	80°C
Point d'ébullition	218°C
Solubilité dans l'eau	31,7 mg/L à 20°C
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	2,4 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA	
LQ imposée par le RSDE	0,05 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	0,05 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Basse : 12% Médiane : 46% Haute : 70%

Méthode d'extraction	
NF EN ISO 17993 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide
NF EN ISO 28540 <sup>[5]</sup>	Extraction liquide/liquide
NF EN ISO 15680 <sup>[6]</sup>	Dégazage, piégeage et désorption thermique
Méthode de détection	
NF EN ISO 17993 <sup>[4]</sup>	HPLC avec détection par fluorescence
NF EN ISO 28540 <sup>[5]</sup>	GC-MS
NF EN ISO 15680 <sup>[6]</sup>	GC-MS GC-ECD
Caractéristiques des méthodes	
NF EN ISO 17993 <sup>[4]</sup>	
Points forts	Points sensibles
<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure précise et très sensible (LQ 0,001 µg/L).</li> <li>Mesure plus sensible que par GC-MS ou GC-ECD.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Personnel qualifié nécessaire</li> <li>Ne pas utiliser de matières plastiques ou d'autres matières organiques durant l'échantillonnage, le stockage ou l'extraction</li> <li>Eviter d'utiliser des tubes en silicone en caoutchouc si des échantillonneurs automatiques sont utilisés</li> <li>Protéger les échantillons de la lumière directe du soleil</li> <li>Pertes possibles lors du stockage de l'échantillon, par adsorption sur les parois des récipients</li> <li>Interférences des composés fluorescents ou diminuant la fluorescence</li> <li>Interférences si l'élimination des solvants employés pour le prétraitement de l'échantillon est incomplète</li> <li>Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>

Gamme	LQ	Incertitude <sup>[7]</sup>
Teneurs supérieures à 0,01 µg/L (Eaux de surface)	<b>0,001 µg/L</b> (INERIS) <b>0,01 µg/L</b> <sup>[7]</sup> (LQ mode)	(à une concentration de 0,057 µg/L - eau résiduaire) <b>110%</b>
<b>NF EN ISO 28540</b> <sup>[5]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise et sélective (identification précise du naphthalène).</li> <li>• Mesure plus sélective que par HPLC/Fluo ou GC-ECD.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Ne pas utiliser de matières plastiques ou d'autres matières organiques durant l'échantillonnage, le stockage ou l'extraction</li> <li>• Formation possible d'émulsions avec l'utilisation d'agents tensioactifs</li> <li>• Eviter d'utiliser des tubes en silicone en caoutchouc si des échantillonneurs automatiques sont utilisés.</li> <li>• Protéger les échantillons de la lumière directe du soleil (conservation dans des récipients ambrés sinon conservation à l'abri de la lumière)</li> <li>• Pertes possibles lors du stockage de l'échantillon, par adsorption sur les parois des récipients</li> <li>• Interférences des substances qui co-éluent avec les HAP</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude <sup>[7]</sup>
Teneurs supérieures à 0,01 µg/L (Eaux de surface) Teneurs en MES jusqu'à 150 mg/L	<b>0,01 µg/L</b> (AQUAREF) <b>0,01 µg/L</b> <sup>[7]</sup> (LQ mode)	(à une concentration de 0,057 µg/L - eau résiduaire) <b>110%</b>

NF EN ISO 15680 <sup>[6]</sup>

Points forts	Points sensibles
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié requis</li> <li>• Les échantillons provenant d'échantillonneurs automatiques doivent être protégés de la lumière (flacons en verre brun)</li> <li>• Interférences des composés volatils durant l'échantillonnage, le transport, le stockage ou la préparation des échantillons (évaporation)</li> <li>• Interférences des composés organiques volatils provenant de l'air ambiant du laboratoire ou du réfrigérateur (diffusion)</li> <li>• Interférences si la pureté n'est pas suffisante pour le gaz du dégazage ou pour le gaz vecteur en chromatographie</li> <li>• Interférences par contamination de l'air du récipient de dégazage ou du récipient de l'échantillon</li> <li>• Contamination par les vêtements possible</li> <li>• Eviter les matières plastiques</li> <li>• Utilisation de matériels en verre ou en acier inoxydable</li> <li>• Contamination croisée possible avec un système de dégazage utilisant un verre fritté</li> <li>• Formation possible d'émulsions avec la présence d'agents tensioactifs (arrêt immédiat de la manipulation)</li> <li>• Dégradation possible lors de la désorption thermique</li> <li>• Eviter les points « froids » dans les conduites de transfert entre le piège adsorbant et le système d'injection chromatographique</li> <li>• Obstruction possible par de la glace des capillaires si un système de cryofocalisation est utilisé et si les adsorbants ne sont pas totalement séchés après le dégazage</li> <li>• Vieillessement des adsorbants utilisés dans les systèmes de dégazage et de piégeage</li> </ul>



Gamme		LQ	Incertitude <sup>[7]</sup>
Jusqu'à 100 µg/L		<b>0,03 µg/L</b> (AQUAREF - 3xLD) <b>0,01 µg/L <sup>[7]</sup></b> (LQ mode)	(à une concentration de 0,057 µg/L - eau résiduaire) <b>110%</b>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 17993 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide / HPLC avec détection par fluorescence	Modifications à apporter au protocole	Non
NF EN ISO 28540 <sup>[5]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-MS	Modifications à apporter au protocole	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension)
NF EN ISO 15680 <sup>[6]</sup>	Dégazage, piégeage et désorption thermique / GC-MS ou GC-ECD	Dilution	Non
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[4] NF EN ISO 17993, Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide</p> <p>[5] NF EN ISO 28540, Détermination de 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (CG-SM)</p> <p>[6] NF EN ISO 15680, Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphtalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique</p> <p>[7] EIL INERIS 2008, HAP et chlorophénols, incertitude à k=2</p>			

## S14\_Arsenic et ses composés

L'arsenic est un métalloïde. Selon la nature de ses composés, la toxicologie et la mobilité l'arsenic sont différentes. Il est rare de le trouver sous forme libre, il est souvent associé à de l'oxygène, du chlore ou du soufre.

L'arsenic est naturellement présent dans la croûte terrestre et peut donc se retrouver dans certaines eaux.

En solution, l'arsenic se présente essentiellement sous forme inorganique : arséniate As(V) et arsénite As(III).

La forme trivalente domine en milieu réducteur et la forme pentavalente domine en milieu oxydant.

L'arsenic et ses composés minéraux ont de très nombreuses applications industrielles (équipement électriques et électroniques, etc.) ou agricoles (pesticides, fongicides, etc.). Les rejets anthropiques proviennent principalement des fonderies de zinc, plomb et cuivre. La combustion du charbon est également une source d'émission importante.

Dans le cadre du RSDE :

L'analyse demandée est une détermination de la concentration en arsenic total contenu dans l'effluent (aucune filtration), obtenue après digestion selon les méthodes d'extraction explicitées ci-dessous.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	7440-38-2
Code SANDRE	1369
Point de fusion	Dépend du composé
Point d'ébullition	Dépend du composé
Solubilité dans l'eau	Dépend du composé
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	4,2 µg/L <sup>[1]</sup> (NQE <sub>p</sub> )
NQE-CMA	
LQ imposée par le RSDE	5 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	5 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Minimale : 5% Médiane : 15% Maximale : 60%

Méthodes d'extraction		
NF EN ISO 15587-1 <sup>[4]</sup>	Eau régale	
NF EN ISO 15587-2 <sup>[5]</sup>	Acide nitrique	
Méthodes de détection		
NF EN ISO 15586 <sup>[6]</sup>	GF-AAS	
NF EN ISO 11885 <sup>[7]</sup>	ICP-AES	
NF EN ISO 17294-2 <sup>[8]</sup>	ICP-MS	
Caractéristiques des méthodes		
NF EN ISO 15586 <sup>[6]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Méthode monoélémentaire, à privilégier si surveillance uniquement de l'arsenic.</li> <li>• Interférences de la matrice surmontable par optimisation du programme de température, avec l'utilisation de revêtements pyrolytiques, l'emploi de modificateurs chimiques, l'utilisation de la méthode des ajouts dosés ou avec une correction de bruit de fond.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences des chlorures</li> <li>• Rendement de la minéralisation plus important en utilisant de l'eau régale</li> <li>• Méthodes de minéralisation applicable jusqu'à 20 g/L MES</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
10 à 100 µg/L pour un échantillon de 20µL	< 5 µg/L (INERIS)	(à une concentration de 5 µg/L - eau résiduaire <sup>[9]</sup> ) <b>50%</b>

NF EN ISO 11885 <sup>[7]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Méthode multiélémentaire, à privilégier si surveillance de plusieurs métaux en même temps (gain de temps).</li> <li>• Le recouvrement par la raie spectrale d'un autre élément et le recouvrement non résolu des spectres de bandes moléculaires peuvent être compensés par une correction informatique des données brutes.</li> <li>• Les interférences dues au bruit de fond peuvent être compensées par une correction du bruit de fond adjacente à la raie de l'analyte.</li> <li>• Les interférences physiques non spectrales peuvent être compensées par l'utilisation d'un étalon interne par l'utilisation des ajouts dosés.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences possibles de l'aluminium, du chrome, du titane, du cobalt, du tungstène, du vanadium et du plomb, en fonction de la longueur d'onde utilisée</li> <li>• La différence de température entre le plasma et l'air ambiant du laboratoire peut amener à l'observation d'interférences d'excitation</li> <li>• La densité électronique du plasma peut être modifiée lors de la présence d'éléments qui libèrent immédiatement des électrons</li> <li>• Des interférences chimiques (formation de composés moléculaires, variation de l'état d'oxydation ou vaporisation du soluté) peuvent se dérouler, mais en de très rares cas</li> <li>• Rendement de la minéralisation plus important en utilisant de l'eau régale</li> <li>• Méthodes de minéralisation applicable jusqu'à 20 g/L MES</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> </ul>	
<b>Gamme</b>	<b>LQ</b>	<b>Incertitude</b>
Teneurs en MES inférieures à 2 g/L	5 à 31 µg/L 5 µg/L (INERIS)	(à une concentration de 5 µg/L - eau résiduaire <sup>[9]</sup> ) 50%
NF EN ISO 17294-2 <sup>[8]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise, plus sensible que par ICP-AES.</li> <li>• Méthode multiélémentaire, à privilégier si surveillance de plusieurs métaux en même temps (gain de temps).</li> <li>• L'utilisation d'un plasma froid (attention à la stabilité de l'appareil) ou de certains instruments à réacteur permettent d'éviter certaines interférences.</li> <li>• Utilisation d'isotopes pour éliminer les interférences isobares.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• La teneur en sel ne doit pas dépasser 2 g/L, pour éviter les interférences physiques et les interférences spectrales</li> <li>• Interférences isobares de ArCl et CaCl pour <sup>75</sup>As</li> <li>• Rendement de la minéralisation plus important en utilisant de l'eau régale</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> </ul>	
<b>Gamme</b>	<b>LQ</b>	<b>Incertitude</b>
	1 µg/L pour <sup>75</sup> As (eaux peu ou non polluées) < 5 µg/L (INERIS)	(à une concentration de 5 µg/L - eau résiduaire <sup>[9]</sup> ) 50%

Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 15586 <sup>[6]</sup>	GF-AAS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension)
NF EN ISO 11885 <sup>[7]</sup>	ICP-AES	Oui	Oui (Eau de sortie de station d'épuration avec une faible teneur en MES, inférieure à 50 mg/L et digestion à l'acide nitrique)
NF EN ISO 17294-2 <sup>[8]</sup>	ICP-MS	Oui	Non

[1] Selon la circulaire du 07/05/07 définissant les " normes de qualité environnementale provisoires (NQE<sub>p</sub>) " des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau.  
La NQE<sub>p</sub> a été déterminée sur une fraction dissoute

[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation

[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets

[4] NF EN ISO 15587-1, Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 1 : Digestion à l'eau régale

[5] NF EN ISO 15587-2, Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 2 : Digestion à l'acide nitrique

[6] NF EN 15586, Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite

[7] NF EN ISO 11885, Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

[8] NF EN ISO 17294-2, Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : Dosage de 62 éléments

[9] Données issues des essais interlaboratoires AGLAE 2007 (incertitude à k=2)

## S15\_Cadmium et ses composés

L'usage du cadmium est prohibé par la réglementation européenne dans les équipements électroniques, dans les composés de coloration et de stabilisation de produits finis et dans les composés de traitement de surface de produits métalliques.

Aujourd'hui, la principale utilisation du cadmium réside dans les accumulateurs et les piles.

Les principaux rejets ponctuels de cadmium dans les milieux aquatiques proviennent de l'industrie sidérurgique et métallurgique mais aussi de l'usage d'engrais. Pour le cadmium et ses composés, les valeurs retenues pour les NQE, varient en fonction de la dureté de l'eau telle que définie suivant les 5 classes suivantes:

Classe 1 : teneurs en  $\text{CaCO}_3 < 40$  mg/L

Classe 2 : teneurs en  $\text{CaCO}_3$  allant de 40 à  $< 50$  mg/L

Classe 3 : teneurs en  $\text{CaCO}_3$  allant de 50 à  $< 100$  mg/L

Classe 4 : teneurs en  $\text{CaCO}_3$  allant de 100 à  $< 200$  mg/L

Classe 5 : teneurs en  $\text{CaCO}_3 \geq 200$  mg/L

Dans le cadre du RSDE :

L'analyse demandée est une détermination de la concentration en cadmium total contenu dans l'effluent (aucune filtration), obtenue après digestion selon les méthodes d'extraction explicitées ci-dessous.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	7440-43-9
Code SANDRE	1388
Point de fusion	Dépend du composé
Point d'ébullition	Dépend du composé
Solubilité dans l'eau	Dépend du composé
Caractéristique mesurée	$\mu\text{g/L}$

NQE-Moy	< 0,08 µg/L (Classe 1) <sup>[1]</sup> 0,08 µg/L (Classe 2) 0,09 µg/L (Classe 3) 0,15 µg/L (Classe 4) 0,25 µg/L (Classe 5)
NQE-CMA	< 0,45 µg/L (Classe 1) <sup>[1]</sup> 0,45 µg/L (Classe 2) 0,6 µg/L (Classe 3) 0,9 µg/L (Classe 4) 1,5 µg/L (Classe 5)
LQ imposée par le RSDE	2 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	2 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Minimale : 2% Médiane : 10% Maximale : 60%
<b>Méthodes d'extraction</b>	
NF EN ISO 15587-1 <sup>[4]</sup>	Eau régale
NF EN ISO 15587-2 <sup>[5]</sup>	Acide nitrique
NF EN ISO 5961 <sup>[6]</sup>	Acide nitrique et peroxyde d'hydrogène
<b>Méthodes de détection</b>	
NF EN ISO 15586 <sup>[7]</sup>	GF-AAS
NF EN ISO 11885 <sup>[8]</sup>	ICP-AES
NF EN ISO 17294-2 <sup>[9]</sup>	ICP-MS
NF EN ISO 5961 <sup>[6]</sup>	GF-AAS F-AAS

Caractéristiques des méthodes		
NF EN ISO 15586 <sup>[7]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode monoélémentaire, à privilégier si surveillance uniquement du cadmium.</li> <li>• Interférences de la matrice surmontable par optimisation du programme de température, avec l'utilisation de revêtements pyrolytiques, l'emploi de modificateurs chimiques, l'utilisation de la méthode des ajouts dosés ou avec une correction de bruit de fond.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences des chlorures</li> <li>• Rendement de la minéralisation plus important en utilisant de l'eau régale</li> <li>• Méthodes de minéralisation applicable jusqu'à 20 g/L MES</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
0,4 à 4 µg/L pour un échantillon de 20µL	< 1 µg/L (INERIS)	(à une concentration de 2 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) 75%
NF EN ISO 11885 <sup>[8]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode multiélémentaire, à privilégier si surveillance de plusieurs métaux en même temps (gain de temps).</li> <li>• Le recouvrement par la raie spectrale d'un autre élément et le recouvrement non résolu des spectres de bandes moléculaires peuvent être compensés par une correction informatique des données brutes</li> <li>• Les interférences dues au bruit de fond peuvent être compensées par une correction du bruit de fond adjacente à la raie de l'analyte</li> <li>• Les interférences physiques non spectrales peuvent être compensées par l'utilisation d'un étalon interne par l'utilisation des ajouts dosés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences possibles de l'arsenic, du chrome, du fer, du scandium, de l'antimoine, du cobalt et du nickel, en fonction de la longueur d'onde utilisée</li> <li>• La différence de température entre le plasma et l'air ambiant du laboratoire peut amener à l'observation d'interférences d'excitation</li> <li>• La densité électronique du plasma peut être modifiée lors de la présence d'éléments qui libèrent immédiatement des électrons</li> <li>• Des interférences chimiques (formation de composés moléculaires, variation de l'état d'oxydation ou vaporisation du soluté) peuvent se dérouler, mais en de très rares cas</li> <li>• Rendement de la minéralisation plus important en utilisant de l'eau régale</li> <li>• Méthodes de minéralisation applicable jusqu'à 20 g/L MES</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> </ul>	



Gamme	LQ	Incertitude
Teneurs en MES inférieures à 2 g/L	<b>0,2 à 4 µg/L</b> <b>&lt; 1 µg/L (INERIS)</b>	(à une concentration de 2 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) <b>75%</b>
<b>NF EN ISO 17294-2 <sup>[9]</sup></b>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise, plus sensible que par ICP-AES.</li> <li>• Méthode multiélémentaire, à privilégier si surveillance de plusieurs métaux en même temps (gain de temps).</li> <li>• L'utilisation d'un plasma froid (attention à la stabilité de l'appareil) ou de certains instruments à réacteur permettent d'éviter certaines interférences</li> <li>• Utilisation d'isotopes pour éliminer les interférences isobares</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• La teneur en sel ne doit pas dépasser 2 g/L, pour éviter les interférences physiques et les interférences spectrales</li> <li>• Interférences isobares de MoO, MoOH et ZrOH pour <sup>111</sup>Cd</li> <li>• Interférences isobares de Sn<sup>+</sup>, MoO et MoOH pour <sup>114</sup>Cd</li> <li>• Rendement de la minéralisation plus important en utilisant de l'eau régale</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
	<b>0,1 µg/L <sup>111</sup>Cd</b> (eaux peu ou non polluées) <b>0,5 µg/L <sup>114</sup>Cd</b> (eaux peu ou non polluées) <b>&lt; 1 µg/L (INERIS)</b> <b>0,02 µg/L (BRGM)</b>	(à une concentration de 2 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) <b>75%</b>

**NF EN ISO 5961 <sup>[6]</sup>**

<b>NF EN ISO 5961 <sup>[6]</sup></b>		
<b>Points forts</b>	<b>Points sensibles</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode monoélémentaire, à privilégier si surveillance uniquement du cadmium.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• <u>Pour le F-AAS:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Interférences de ces éléments et composés si les concentrations suivantes sont dépassées: sulfates, chlorures, phosphates, sodium, potassium, magnésium, cobalt et plomb à 10 g/L, calcium, fer, nickel et titane à 3 g/L et silicone à 1 g/L</li> <li>-Salinité inférieure à 15 g/L</li> <li>-Conductivité inférieure à 20 000 mS/m</li> </ul> </li> <li>• <u>Pour le GF-AAS:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Interférences du fer, cuivre, nickel, cobalt et plomb si teneur supérieure à 100 mg/L</li> <li>-Interférences du sodium, potassium, calcium, magnésium, sulfate et chlorures si teneur supérieure à 1000 mg/L</li> <li>-Des combinaisons des éléments ci-dessus (même en plus faible teneur) peuvent interférer</li> </ul> </li> <li>• Méthodes de minéralisation applicable jusqu'à 20 g/L MES</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> </ul>	
<b>Gamme</b>	<b>LQ</b>	<b>Incertitude</b>
<p align="center">0,05 mg/L à 1 mg/L (en F-AAS) 0,3 µg/L à 3 µg/L (en GF-AAS pour un volume de dosage de 10 µL)</p>	<p align="center"><b>20 µg/L</b> en F-AAS (CEMAGREF) <b>0,25 µg/L</b> en GF-AAS (INERIS) <b>&lt; 1 µg/L</b> (INERIS)</p>	<p align="center">(à une concentration de 2 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup>) <b>75%</b></p>

Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 15586 <sup>[7]</sup>	GF-AAS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur les matières en suspension)
NF EN ISO 11885 <sup>[8]</sup>	ICP-AES	Oui	Oui (Eau de sortie de station d'épuration avec une très faible teneur en MES, inférieure à 50 mg/L)
NF EN ISO 17294-2 <sup>[9]</sup>	ICP-MS	Oui	Non
NF EN ISO 5961 <sup>[6]</sup>	GF-AAS ou F-AAS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur les matières en suspension)
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[4] NF EN ISO 15587-1, Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 1 : Digestion à l'eau régale</p> <p>[5] NF EN ISO 15587-2, Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 2 : Digestion à l'acide nitrique</p> <p>[6] NF EN ISO 5961, Dosage du cadmium par spectrométrie d'absorption atomique</p> <p>[7] NF EN 15586, Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite</p> <p>[8] NF EN ISO 11885, Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)</p> <p>[9] NF EN ISO 17294-2, Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : Dosage de 62 éléments</p> <p>[10] Données issues des essais interlaboratoires AGLAE 2007 (incertitude à k=2)</p>			

## S16\_Chrome et ses composés

Le chrome ne se trouve pas à l'état natif dans l'environnement mais sous formes de minerais.

L'utilisation du chrome et de ses composés a lieu principalement dans le secteur de la métallurgie, de la chimie, du traitement de surfaces et des matériaux réfractaires.

Dans le cadre du RSDE :

L'analyse demandée est une détermination de la concentration en chrome total contenu dans l'effluent (aucune filtration), obtenue après digestion selon les méthodes d'extraction explicitées ci-dessous.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	7440-47-3
Code SANDRE	1389
Point de fusion	Dépend du composé
Point d'ébullition	Dépend du composé
Solubilité dans l'eau	Dépend du composé
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	3,4 µg/L <sup>[1]</sup> (NQE <sub>p</sub> )
NQE-CMA	
LQ imposée par le RSDE	5 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	5 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Minimale : 2% Médiane : 11% Maximale : 60%

### Méthodes d'extraction

NF EN ISO 15587-1 <sup>[4]</sup>	Eau régale
NF EN ISO 15587-2 <sup>[5]</sup>	Acide nitrique
NF EN 1233 <sup>[6]</sup>	Acide nitrique et peroxyde d'hydrogène

Méthodes de détection		
NF EN ISO 15586 <sup>[7]</sup>	GF-AAS	
NF EN ISO 11885 <sup>[8]</sup>	ICP-AES	
NF EN ISO 17294-2 <sup>[9]</sup>	ICP-MS	
NF EN 1233 <sup>[6]</sup>	F-AAS / GF-AAS	
Caractéristiques des méthodes de détection		
NF EN ISO 15586 <sup>[7]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode monoélémentaire, à privilégier si surveillance uniquement du chrome.</li> <li>• Interférences de la matrice surmontable par optimisation du programme de température, avec l'utilisation de revêtements pyrolytiques, l'emploi de modificateurs chimiques, l'utilisation de la méthode des ajouts dosés ou avec une correction de bruit de fond</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences des chlorures</li> <li>• Rendement de la minéralisation plus important en utilisant de l'eau régale</li> <li>• Méthodes de minéralisation applicable jusqu'à 20 g/L MES</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
	< 5 µg/L (INERIS)	(à une concentration de 5 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) <b>20%</b>

NF EN ISO 11885 <sup>[8]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode multiélémentaire, à privilégier si surveillance de plusieurs métaux en même temps (gain de temps).</li> <li>• Le recouvrement par la raie spectrale d'un autre élément et le recouvrement non résolu des spectres de bandes moléculaires peuvent être compensés par une correction informatique des données brutes</li> <li>• Les interférences dues au bruit de fond peuvent être compensées par une correction du bruit de fond adjacente à la raie de l'analyte</li> <li>• Les interférences physiques non spectrales peuvent être compensées par l'utilisation d'un étalon interne par l'utilisation des ajouts dosés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences possibles du béryllium, du fer, du molybdène, du nickel, du titane, du manganèse, du phosphore, du vanadium et du tungstène, en fonction de la longueur d'onde utilisée</li> <li>• La différence de température entre le plasma et l'air ambiant du laboratoire peut amener à l'observation d'interférences d'excitation</li> <li>• La densité électronique du plasma peut être modifiée lors de la présence d'éléments qui libèrent immédiatement des électrons</li> <li>• Des interférences chimiques (formation de composés moléculaires, variation de l'état d'oxydation ou vaporisation du soluté) peuvent se dérouler, mais en de très rares cas</li> <li>• Rendement de la minéralisation plus important en utilisant de l'eau régale</li> <li>• Méthodes de minéralisation applicable jusqu'à 20 g/L MES</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
Teneurs en MES inférieures à 2 g/L	1 à 5 µg/L < 5 µg/L (INERIS)	(à une concentration de 5 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) 20%
NF EN ISO 17294-2 <sup>[9]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise, plus sensible que par ICP-AES.</li> <li>• Méthode multiélémentaire, à privilégier si surveillance de plusieurs métaux en même temps (gain de temps).</li> <li>• L'utilisation d'un plasma froid (attention à la stabilité de l'appareil) ou de certains instruments à réacteur permettent d'éviter certaines interférences</li> <li>• Utilisation d'isotopes pour éliminer les interférences isobares</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• La teneur en sel ne doit pas dépasser 2 g/L, pour éviter les interférences physiques et les interférences spectrales</li> <li>• Interférences isobares de ArO, ArC et ClOH pour <sup>52</sup>Cr</li> <li>• Interférences isobares de Fe(II), CrO, ClO et ArOH pour <sup>53</sup>Cr</li> <li>• Rendement de la minéralisation plus important en utilisant de l'eau régale</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> </ul>	

Gamme	LQ	Incertitude
	1 µg/L <sup>52</sup> Cr (eaux peu ou non polluées) 5 µg/L <sup>53</sup> Cr (eaux peu ou non polluées)	(à une concentration de 5 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) <b>20%</b>
<b>NF EN 1233 <sup>[10]</sup></b>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure directe</li> <li>• Méthode monoélémentaire, à privilégier si surveillance uniquement du chrome.</li> <li>• La méthode par flamme permet d'analyser des fortes concentrations en chrome</li> <li>• La méthode électrothermique permet d'analyser de faibles concentrations en chrome</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences de ces éléments et composés si les concentrations suivantes sont dépassées: sulfates à 10 g/L, chlorures à 12 g/L, sodium et potassium à 9 g/L, magnésium et calcium à 2 g/L, fer à 500 mg/L, nickel, cuivre, cobalt, aluminium et zinc à 100 mg/L</li> <li>• Le résidu sec ne doit pas dépasser 15 g/L</li> <li>• Conductivité inférieure à 2000 mS/m</li> <li>• Méthodes de minéralisation applicable jusqu'à 20 g/L MES</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
0,5 à 20 mg/L (F-AAS) 5 à 100 µg/L en injectant 20 µL (GF-AAS)	<b>&lt; 5 µg/L (INERIS)</b>	(à une concentration de 5 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) <b>20%</b>

Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 15586 <sup>[7]</sup>	GF-AAS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension)
NF EN ISO 11885 <sup>[8]</sup>	ICP-AES	Oui	Oui (Eau de sortie de station d'épuration avec MES < 50 mg/L)
NF EN ISO 17294-2 <sup>[9]</sup>	ICP-MS	Oui	Non
NF EN 1233 <sup>[6]</sup>	GF-AAS ou F-AAS	Oui	F-AAS : Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension) GF-AAS : Non

[1] Selon la circulaire du 07/05/07 définissant les " normes de qualité environnementale provisoires (NQE<sub>p</sub>) " des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau  
La NQE<sub>p</sub> a été déterminée sur une fraction dissoute

[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation

[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets

[4] NF EN ISO 15587-1, Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 1 : Digestion à l'eau régale

[5] NF EN ISO 15587-2, Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 2 : Digestion à l'acide nitrique

[6] NF EN 1233, Dosage du chrome - Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique

[7] NF EN 15586, Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite

[8] NF EN ISO 11885, Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

[9] NF EN ISO 17294-2, Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : Dosage de 62 éléments

[10] Données issues des essais interlaboratoires AGLAE 2007 (incertitude à k=2)



## S17\_Cuivre et ses composés

Le cuivre est un métal de transition. C'est un oligo-élément indispensable à la vie en faible quantité, toxique en quantité plus importante.

C'est un des rares métaux existant à l'état natif, cependant il est majoritairement présent sous la forme de minerais.

C'est le métal le plus employé de part ses caractéristiques physiques (conductibilité électrique et thermique).

Le métal, ses alliages et ses composés sont présents dans le secteur du bâtiment, le secteur de l'industrie, le secteur de la marine, le secteur automobile et le secteur de la communication. Ils sont utilisés dans les équipements électriques, électroniques (fils, câbles, etc.) et dans les équipements mécaniques (tubes, canalisations, etc.). Ils sont également utilisés dans le domaine de l'agriculture (pesticides, fongicides, etc.).

Dans le cadre du RSDE :

L'analyse demandée est une détermination de la concentration en cuivre total contenu dans l'effluent (aucune filtration), obtenue après digestion selon les méthodes d'extraction explicitées ci-dessous.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	7440-50-8
Code SANDRE	1392
Point de fusion	Dépend du composé
Point d'ébullition	Dépend du composé
Solubilité dans l'eau	Dépend du composé
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	1,4 µg/L <sup>[1]</sup> (NQE <sub>p</sub> )
NQE-CMA	
LQ imposée par le RSDE	5 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	5 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Minimale : 7% Médiane : 20% Maximale : 60%

Méthodes d'extraction		
NF EN ISO 15587-1 <sup>[4]</sup>	Eau régale	
NF EN ISO 15587-2 <sup>[5]</sup>	Acide nitrique	
FD T90-112 <sup>[6]</sup>	dosage direct (acidification) ou acidification suivie d'une complexation et extraction	
Méthodes de détection		
NF EN ISO 15586 <sup>[7]</sup>	GF-AAS	
NF EN ISO 11885 <sup>[8]</sup>	ICP-AES	
NF EN ISO 17294-2 <sup>[9]</sup>	ICP-MS	
FD T90-112 <sup>[6]</sup>	F-AAS	
Caractéristiques des méthodes de détection		
NF EN ISO 15586 <sup>[7]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode monoélémentaire, à privilégier si surveillance uniquement du cuivre.</li> <li>• Interférences de la matrice surmontable par optimisation du programme de température, avec l'utilisation de revêtements pyrolitiques, l'emploi de modificateurs chimiques, l'utilisation de la méthode des ajouts dosés ou avec une correction de bruit de fond</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences des chlorures</li> <li>• Rendement de la minéralisation plus important en utilisant de l'eau régale</li> <li>• Méthodes de minéralisation applicable jusqu'à 20 g/L MES</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
3 à 30 µg/L pour un échantillon de 20µL	5 µg/L < 1 µg/L (INERIS)	(à une concentration de 46,3 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) 30%

NF EN ISO 11885 <sup>[8]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode multiélémentaire, à privilégier si surveillance de plusieurs métaux en même temps (gain de temps).</li> <li>• Le recouvrement par la raie spectrale d'un autre élément et le recouvrement non résolu des spectres de bandes moléculaires peuvent être compensés par une correction informatique des données brutes</li> <li>• Les interférences dues au bruit de fond peuvent être compensées par une correction du bruit de fond adjacente à la raie de l'analyte</li> <li>• Les interférences physiques non spectrales peuvent être compensées par l'utilisation d'un étalon interne par l'utilisation des ajouts dosés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences possibles du chrome, du fer, du molybdène, du titane et du cobalt en fonction de la longueur d'onde utilisée</li> <li>• La différence de température entre le plasma et l'air ambiant du laboratoire peut amener à l'observation d'interférences d'excitation</li> <li>• La densité électronique du plasma peut être modifiée lors de la présence d'éléments qui libèrent immédiatement des électrons</li> <li>• Des interférences chimiques (formation de composés moléculaires, variation de l'état d'oxydation ou vaporisation du soluté) peuvent se dérouler, mais en de très rares cas</li> <li>• Rendement de la minéralisation plus important en utilisant de l'eau régale</li> <li>• Méthodes de minéralisation applicable jusqu'à 20 g/L MES</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
Teneurs en MES inférieures à 2 g/L	2 à 9 µg/L < 1 µg/L (INERIS)	(à une concentration de 46,3 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) 30%
NF EN ISO 17294-2 <sup>[9]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode multiélémentaire, à privilégier si surveillance de plusieurs métaux en même temps (gain de temps).</li> <li>• L'utilisation d'un plasma froid (attention à la stabilité de l'appareil) ou de certains instruments à réacteur permettent d'éviter certaines interférences</li> <li>• Utilisation d'isotopes pour éliminer les interférences isobares</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• La teneur en sel ne doit pas dépasser 2 g/L, pour éviter les interférences physiques et les interférences spectrales</li> <li>• Interférences isobares de ArNa, POO et MgCl pour <sup>63</sup>Cu</li> <li>• Interférences isobares de ArMg, POO et SOOH pour <sup>65</sup>Cu</li> <li>• Rendement de la minéralisation plus important en utilisant de l'eau régale</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> <li>• Coût élevé de l'appareillage.</li> </ul>	

Gamme	LQ	Incertitude
	<b>1 µg/L <sup>63</sup>Cu</b> (eaux peu ou non polluées) <b>2 µg/L <sup>65</sup>Cu</b> (eaux peu ou non polluées) <b>&lt; 1 µg/L (INERIS)</b>	(à une concentration de 46,3 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) <b>30%</b>
<b>FD T90-112 <sup>[6]</sup></b>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode monoélémentaire, à privilégier si surveillance uniquement sur le cuivre.</li> <li>• La méthode (dosage direct) permet d'analyser des échantillons avec des concentrations fortes en cuivre</li> <li>• La méthode avec complexation suivie d'une extraction permet d'analyser des échantillons avec des concentrations faibles en cuivre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• La méthode complexation suivie d'une extraction est applicable aux eaux peu chargées en matières organiques</li> <li>• La concentration du fer ne doit pas dépasser 1 mg/L lors de la méthode avec extraction</li> <li>• Coût et temps d'analyse plus importants en utilisant la méthode complexation suivie d'une extraction</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
0,05 à 6 mg/L (dosage direct) 1 à 200 µg/L (avec complexation et extraction)	<b>50 µg/L</b> (dosage direct)	(à une concentration de 46,3 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) <b>30%</b>

Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 15586 <sup>[7]</sup>	GF-AAS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension)
NF EN ISO 11885 <sup>[8]</sup>	ICP-AES	Oui	Oui (Eau de sortie de station d'épuration avec MES < 50 mg/L)
NF EN ISO 17294-2 <sup>[9]</sup>	ICP-MS	Oui	Non
FD T90-112 <sup>[6]</sup>	F-AAS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension, échantillons avec 6 et 40 µg/L de Cu)

[1] Selon la circulaire du 07/05/07 définissant les " normes de qualité environnementale provisoires (NQE<sub>p</sub>) " des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau  
La NQE<sub>p</sub> a été déterminée sur une fraction dissoute

[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation

[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets

[4] NF EN ISO 15587-1, Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 1 : Digestion à l'eau régale

[5] NF EN ISO 15587-2, Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 2 : Digestion à l'acide nitrique

[6] FD T90-112, Dosage de huit éléments métalliques (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb) par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme -Méthodes de dosage directe et après complexation et extraction

[7] NF EN 15586, Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite

[8] NF EN ISO 11885, Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

[9] NF EN ISO 17294-2, Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : Dosage de 62 éléments

[10] Données issues des essais interlaboratoires AGLAE 2007 (incertitude à k=2)

## S18\_Mercure

Le mercure est un élément volatil. Il est rarement présent sous forme libre et est souvent associé à de nombreux composés organiques ou inorganiques.

Les rejets anthropogéniques sont principalement dus à l'exploitation de minerais, à la combustion de produits fossiles, aux rejets industriels (industrie du chlore et de la soude) et à l'incinération de déchets.

Les industries de la chimie, du traitement et stockage des déchets, de la métallurgie et de la papeterie apparaissent comme la principale source de mercure.

Le mercure est un composé volatil.

Dans le cadre du RSDE :

L'analyse demandée est une détermination de la concentration en mercure contenu dans l'effluent (aucune filtration).

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	7439-97-6
Code SANDRE	1387
Point de fusion	Dépend du composé
Point d'ébullition	Dépend du composé
Solubilité dans l'eau	Dépend du composé
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	0,05 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA	0,07 µg/L <sup>[1]</sup>
LQ imposée par le RSDE	0,5 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	0,5 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Minimale : 4% Médiane : 20% Maximale : 60%

Méthodes d'extraction	
NF EN 12338 <sup>[4]</sup>	Permanganate peroxodisulfate Ou par ultrasons Ou par autoclave Ou par micro-ondes
NF EN ISO 17852 <sup>[5]</sup>	Bromate de potassium-bromure de potassium
NF EN 1483 <sup>[6]</sup>	Bromate de potassium-bromure de potassium Ou par autoclave Ou par micro-ondes
NF EN ISO 12846 <sup>[7]</sup>	Bromate de potassium-bromure de potassium (à valider)
Méthodes de détection	
NF EN 12338 <sup>[4]</sup>	AAS après enrichissement par amalgame
NF EN ISO 17852 <sup>[5]</sup>	AFS
NF EN 1483 <sup>[6]</sup>	AAS vapeur froide
NF EN ISO 12846 <sup>[7]</sup>	AAS avec ou sans enrichissement par amalgame

## Caractéristiques des méthodes

NF EN 12338 <sup>[4]</sup>

Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Méthode monoélémentaire.</li> <li>• <u>Utilisation du chlorure d'étain</u> -Les interférences dues aux métaux lourds sont réduites si le chlorure d'étain est utilisé comme agent réducteur au lieu du tétrahydroborate de sodium</li> <li>• <u>Utilisation du tétrahydroborate de sodium</u> -En présence d'acide chlorhydrique 1:1 et de fer(III) en solution, les teneurs en nickel, inférieures à 500 mg/L et en argent, inférieures à 10 mg/l, ne provoquent pas d'interférences</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Risques d'adsorption et de désorption sur les parois des récipients</li> <li>• Pas de tubes en silicone (diffusion des vapeurs de mercure)</li> <li>• Interférences des substances organiques volatiles</li> <li>• Condensation de la vapeur d'eau possible dans la cuve</li> <li>• Interférences possibles du cuivre, du nickel, de l'argent, de l'iode, de l'arsenic, du bismuth, de l'antimoine et du sélénium selon le milieu, l'agent réducteur et leurs concentrations</li> <li>• Manipulation du mercure, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• <u>Utilisation du chlorure d'étain</u> -Interférences des iodures avec une teneur supérieure à 0,1 mg/L -Digestion obligatoire afin de réduire tous les composés organiques du mercure -Contamination de l'appareillage par l'étain</li> <li>• <u>Utilisation du tétrahydroborate de sodium</u> -Interférences du nickel avec une teneur supérieure à 0,1 mg/L -Interférences de l'argent avec une teneur supérieure à 0,1 mg/L -Interférences de l'arsenic, de l'antimoine et du sélénium si l'adsorbant en métal précieux n'est pas refroidi sous les 100°C</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
0,01 à 1 µg/L	<b>0,01 à 0,05 µg/L</b> (INERIS)	(à une concentration de 0,5 µg/L - eau résiduaire <sup>[8]</sup> ) <b>55%</b>



NF EN ISO 17852 <sup>[5]</sup>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Méthode monoélémentaire.</li> <li>• Pas d'interférences des substances organiques volatiles.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Risques d'adsorption et de désorption sur les parois des récipients</li> <li>• Pas de tubes en silicone (diffusion des vapeurs de mercure)</li> <li>• Des phénomènes de dépression peuvent conduire à l'extinction du signal de fluorescence atomique</li> <li>• La présence de vapeur d'eau ou d'aérosol dans la cellule de fluorescence peut entraîner une dépression du signal</li> <li>• Les anions qui se complexent fortement avec le mercure (sulfures, iodures et bromures) peuvent entraîner une dépression du signal</li> <li>• Interférences des métaux nobles (or, argent, platine, etc)</li> <li>• Manipulation du mercure, formation à la sécurité nécessaire</li> </ul>	
<b>Gamme</b>	<b>LQ</b>	<b>Incertitude</b>
10 ng/L à 10 µg/L	<b>0,005 à 0,01 µg/L</b> (AQUAREF)	(à une concentration de 0,5 µg/L - eau résiduaire <sup>[8]</sup> ) <b>55%</b>
NF EN 1483 <sup>[6]</sup>		
<b>Points forts</b>	<b>Points sensibles</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Méthode monoélémentaire.</li> <li>• <u>Utilisation du chlorure d'étain</u> -Les interférences dues aux métaux lourds sont réduites si le chlorure d'étain est utilisé comme agent réducteur au lieu du tétrahydroborate de sodium</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Risques d'adsorption et de désorption sur les parois des récipients</li> <li>• Pas de tubes en silicone (diffusion des vapeurs de mercure)</li> <li>• Interférences des substances organiques volatiles</li> <li>• Condensation de la vapeur d'eau possible dans la cuve</li> <li>• Interférences possibles du cuivre, du nickel, de l'argent, de l'iode, de l'arsenic, du bismuth, de l'antimoine et du sélénium selon le milieu, l'agent réducteur et leurs concentrations</li> <li>• Manipulation du mercure, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• <u>Utilisation du chlorure d'étain</u> -Interférences des iodures avec une teneur supérieure à 0,1 mg/L -Digestion obligatoire afin de réduire tous les composés organiques du mercure -Contamination de l'appareillage par l'étain</li> <li>• <u>Utilisation du tétrahydroborate de sodium</u> -Interférences du nickel avec une teneur supérieure à 0,1 mg/L -Interférences de l'argent avec une teneur supérieure à 0,1 mg/L</li> </ul>	

Gamme	LQ	Incertitude
0,1 µg/L à 10 µg/L	<b>0,1 à 0,25 µg/L</b> (INERIS)	(à une concentration de 0,5 µg/L - eau résiduaire <sup>[8]</sup> ) <b>55%</b>
<b>NF EN ISO 12846<sup>[7]</sup></b>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode monoélémentaire.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Manipulation du mercure, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Phénomènes d'adsorption et de désorption possibles sur les parois des récipients</li> <li>• Eviter l'utilisation de matières plastiques non adaptées comme le silicone (risque de diffusion des vapeurs de mercure)</li> <li>• Interférences possibles de l'or, l'argent, le platine, l'iodure et des substances organiques volatiles</li> <li>• Eviter toute condensation d'eau sur la cuve</li> <li>• Effets mémoires de l'étain sur l'appareillage</li> <li>• Interférences relevées sur un étalon de 0,1 µg/L : <ul style="list-style-type: none"> <li>- Cu(II) et Ni(II) si teneur supérieure à 500 mg/L</li> <li>- Ag (I) si teneur supérieure à 1 mg/L</li> <li>- I(-I), As(V), Bi(III), Sb(III) si teneur supérieure à 0,5 mg/L</li> <li>- Se(IV) si teneur supérieure à 0,05 mg/L</li> </ul> </li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
0,01 à 1 µg/L (avec enrichissement) Limite inférieure de 0,05 µg/L (sans enrichissement)	LQ moyenne des essais de validation : <b>0,008 µg/L</b> (avec enrichissement) <b>0,024 µg/L</b> (sans enrichissement)	(à une concentration de 0,5 µg/L - eau résiduaire <sup>[8]</sup> ) <b>55%</b>

Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur les eaux résiduaires
NF EN 12338 <sup>[4]</sup>	Permanganate peroxodisulfate Ou par ultrasons Ou par autoclave Ou par micro-ondes / AAS après enrichissement	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension)
NF EN ISO 17852 <sup>[5]</sup>	Bromate de potassium-bromure de potassium / AFS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension)
NF EN 1483 <sup>[6]</sup>	Bromate de potassium-bromure de potassium Ou par autoclave Ou par micro-ondes / AAS vapeur froide	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension)
NF EN ISO 12846 <sup>[7]</sup>	Bromate de potassium-bromure de potassium / AAS avec ou sans enrichissement	Oui	Oui (données sur un effluent de station d'épuration à 20 mg/L DCO et sur une eau usée industrielle agro-alimentaire à 500 mg/L DCO)
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[4] NF EN 12338, Dosage du mercure - Méthodes après enrichissement par amalgame</p> <p>[5] NF EN ISO 17852, Dosage du mercure - Méthode par spectrométrie de fluorescence atomique</p> <p>[6] NF EN 1483, Dosage du mercure - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique</p> <p>[7] NF EN 12846, Dosage du mercure - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) avec et sans enrichissement</p> <p>[8] Données issues des essais interlaboratoires AGLAE 2007 (incertitude k=2)</p>			

## S19\_Nickel et ses composés

Le nickel est un élément métallique très répandu dans la croûte terrestre.

Les principales sources anthropogéniques sont l'extraction et la production de nickel, la fabrication de l'acier, le nickelage et les fonderies de plomb, la combustion de charbon ou de fuel et le traitement ou la valorisation des déchets.

Dans le cadre du RSDE :

L'analyse demandée est une détermination de la concentration en nickel total contenu dans l'effluent (aucune filtration), obtenue après digestion selon les méthodes d'extraction explicitées ci-dessous.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	7440-02-0
Code SANDRE	1386
Point de fusion	Dépend du composé
Point d'ébullition	Dépend du composé
Solubilité dans l'eau	Dépend du composé
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	20 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA	
LQ imposée par le RSDE	10 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	10 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Minimale : 1% Médiane : 10% Maximale : 60%

### Méthodes d'extraction

NF EN ISO 15587-1 <sup>[4]</sup>	Eau régale
NF EN ISO 15587-2 <sup>[5]</sup>	Acide nitrique
FD T90-112 <sup>[6]</sup>	Dosage direct ou complexation suivie d'une extraction

Méthodes de détection		
NF EN ISO 15586 <sup>[7]</sup>	GF-AAS	
NF EN ISO 11885 <sup>[8]</sup>	ICP-AES	
NF EN ISO 17294-2 <sup>[9]</sup>	ICP-MS	
FD T90-112 <sup>[6]</sup>	F-AAS	
Caractéristiques des méthodes		
NF EN ISO 15586 <sup>[7]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode monoélémentaire, à privilégier si surveillance uniquement du nickel.</li> <li>• Interférences de la matrice surmontable par l'optimisation du programme de température, avec l'utilisation de revêtements pyrolytiques, l'emploi de modificateurs chimiques, l'utilisation de la méthode des ajouts dosés ou avec une correction de bruit de fond</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences des chlorures</li> <li>• Rendement de la minéralisation plus important en utilisant de l'eau régale</li> <li>• Méthodes de minéralisation applicable jusqu'à 20 g/L MES</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
7 à 70 µg/L pour un échantillon de 20µL	<b>3 à 6 µ/L</b> <sup>[10]</sup> <b>&lt; 5 µg/L</b> (INERIS)	(à une concentration de 40,45 µg/L - eau résiduaire <sup>[11]</sup> ) <b>20%</b>

NF EN ISO 11885 <sup>[8]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise.</li> <li>• Méthode multiélémentaire, à privilégier si surveillance de plusieurs métaux en même temps (gain de temps).</li> <li>• Le recouvrement par la raie spectrale d'un autre élément et le recouvrement non résolu des spectres de bandes moléculaires peuvent être compensés par une correction informatique des données brutes</li> <li>• Les interférences dues au bruit de fond peuvent être compensées par une correction du bruit de fond adjacente à la raie de l'analyte</li> <li>• Les interférences physiques non spectrales peuvent être compensées par l'utilisation d'un étalon interne par l'utilisation des ajouts dosés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences possibles du silicium, du cobalt et de l'antimoine en fonction de la longueur d'onde utilisée</li> <li>• La différence de température entre le plasma et l'air ambiant du laboratoire peut amener à l'observation d'interférences d'excitation</li> <li>• La densité électronique du plasma peut être modifiée lors de la présence d'éléments qui libèrent immédiatement des électrons</li> <li>• Des interférences chimiques (formation de composés moléculaires, variation de l'état d'oxydation ou vaporisation du soluté) peuvent se dérouler, mais en de très rares cas</li> <li>• Rendement de la minéralisation plus important en utilisant de l'eau régale</li> <li>• Méthodes de minéralisation applicable jusqu'à 20 g/L MES</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
Teneurs en MES inférieures à 2 g/L	<b>2 à 15 µg/L</b> <b>&lt; 5 µg/L (INERIS)</b>	(à une concentration de 40,45 µg/L - eau résiduaire <sup>[11]</sup> ) <b>20%</b>
NF EN ISO 17294-2 <sup>[9]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode multiélémentaire, à privilégier si surveillance de plusieurs métaux en même temps (gain de temps).</li> <li>• L'utilisation d'un plasma froid (attention à la stabilité de l'appareil) ou de certains instruments à réacteur permettent d'éviter certaines interférences</li> <li>• Utilisation d'isotopes pour éliminer les interférences isobares</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• La teneur en sel ne doit pas dépasser 2 g/L, pour éviter les interférences physiques et les interférences spectrales</li> <li>• Interférences isobares de CaO, CaN, NaCl, MgS et Fe<sup>+</sup> pour <sup>58</sup>Ni</li> <li>• Interférences isobares de CaO, CaOH, MgCl et NaCl pour <sup>60</sup>Ni</li> <li>• Coût élevé de l'appareillage</li> </ul>	

Gamme	LQ	Incertitude
	<b>1 µg/L <sup>58</sup>Ni</b> (eaux peu ou non polluées) <b>3 µg/L <sup>60</sup>Ni</b> (eaux peu ou non polluées) <b>&lt; 5 µg/L (INERIS)</b>	(à une concentration de 40,45 µg/L - eau résiduaire <sup>[11]</sup> ) <b>20%</b>
<b>FD T90-112 <sup>[6]</sup></b>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode monoélémentaire, à privilégier si surveillance uniquement du nickel.</li> <li>• La méthode (dosage direct) permet d'analyser des échantillons avec des concentrations fortes en nickel</li> <li>• La méthode avec complexation suivie d'une extraction permet d'analyser des échantillons avec des concentrations faibles en nickel</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• La méthode avec extraction est applicable aux eaux peu chargées en matières organiques</li> <li>• La concentration du fer ne doit pas dépasser 1 mg/L lors de la méthode avec extraction</li> <li>• Coût et temps d'analyse plus importants en utilisant la méthode avec extraction</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
0,1 à 10 mg/L (sans extraction) 1 à 200 µg/L (avec extraction)	50 à 100 µg/L (dosage direct) 1 à 6 µg/L (avec complexation suivie extraction)	(à une concentration de 40,45 µg/L - eau résiduaire <sup>[11]</sup> ) <b>20%</b>

Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 15586 <sup>[7]</sup>	GF-AAS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension)
NF EN ISO 11885 <sup>[8]</sup>	ICP-AES	Oui	Oui (Eau de sortie de station d'épuration avec MES < 50 mg/L)
NF EN ISO 17294-2 <sup>[9]</sup>	ICP-MS	Oui	Non
FD T90-112 <sup>[6]</sup>	F-AAS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension, échantillons avec 10 et 100 µg/L de Ni)

[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE

[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation

[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets

[4] NF EN ISO 15587-1, Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 1 : Digestion à l'eau régale

[5] NF EN ISO 15587-2, Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 2 : Digestion à l'acide nitrique

[6] FD T90-112, Dosage de huit éléments métalliques (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb) par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme -Méthodes de dosage directe et après complexation et extraction

[7] NF EN 15586, Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite

[8] NF EN ISO 11885, Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

[9] NF EN ISO 17294-2, Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : Dosage de 62 éléments

[10] Analytical methods for graphite tube atomizers "Summary of Trace Element in waters of the united states" and Flame atomic absorption spectrometry VARIAN

[11] Données issues des essais interlaboratoires AGLAE 2007 (incertitude à k=2)



## S20\_Plomb

Le plomb est présent dans de nombreux minerais mais rarement sous forme libre.

Une de ses principales applications est dans l'utilisation dans les batteries automobiles au plomb. Il est également utilisé dans les peintures, pigments, alliages ou dans le verre et la céramique. Les rejets urbains sont une source d'émission notable en raison de l'ancienneté de l'utilisation du plomb dans les peintures et les conduites d'eau potable.

Les industries de la chimie, du traitement de surfaces et de la métallurgie apparaissent comme la principale source de mercure.

Dans le cadre du RSDE :

L'analyse demandée est une détermination de la concentration en nickel total contenu dans l'effluent (aucune filtration), obtenue après digestion selon les méthodes d'extraction explicitées ci-dessous.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	7439-92-1
Code SANDRE	1382
Point de fusion	Dépend du composé
Point d'ébullition	Dépend du composé
Solubilité dans l'eau	Dépend du composé
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	7,2 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA	
LQ imposée par le RSDE	5 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	5 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Minimale : 7% Médiane : 15% Maximale : 60%

Méthodes d'extraction		
NF EN ISO 15587-1 <sup>[4]</sup>	Eau régale	
NF EN ISO 15587-2 <sup>[5]</sup>	Acide nitrique	
FD T90-112 <sup>[6]</sup>	Dosage direct ou complexation suivie d'une extraction	
Méthodes de détection		
NF EN ISO 15586 <sup>[7]</sup>	GF-AAS	
NF EN ISO 11885 <sup>[8]</sup>	ICP-AES	
NF EN ISO 17294-2 <sup>[9]</sup>	ICP-MS	
FD T90-112 <sup>[6]</sup>	F-AAS	
Caractéristiques des méthodes de détection		
NF EN ISO 15586 <sup>[7]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode monoélémentaire, à privilégier si surveillance uniquement du plomb.</li> <li>• Interférences de la matrice surmontable par optimisation du programme de température, avec l'utilisation de revêtements pyrolytiques, l'emploi de modificateurs chimiques, l'utilisation de la méthode des ajouts dosés ou avec une correction de bruit de fond</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences des chlorures</li> <li>• Rendement de la minéralisation plus important en utilisant de l'eau régale</li> <li>• Méthodes de minéralisation applicable jusqu'à 20 g/L MES</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
10 à 100 µg/L pour un échantillon de 20µL	1 à 3 µg/L (BRGM et CEMAGREF) < 1,6 µg/L (INERIS)	(à une concentration de 5 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) <b>20%</b>

NF EN ISO 11885 <sup>[8]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode multiélémentaire, à privilégier si surveillance de plusieurs métaux en même temps (gain de temps).</li> <li>• Le recouvrement par la raie spectrale d'un autre élément et le recouvrement non résolu des spectres de bandes moléculaires peuvent être compensés par une correction informatique des données brutes</li> <li>• Les interférences dues au bruit de fond peuvent être compensées par une correction du bruit de fond adjacente à la raie de l'analyte</li> <li>• Les interférences physiques non spectrales peuvent être compensées par l'utilisation d'un étalon interne par l'utilisation des ajouts dosés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences possibles de l'aluminium, du fer, du cobalt, du titane et du chrome en fonction de la longueur d'onde utilisée</li> <li>• La différence de température entre le plasma et l'air ambiant du laboratoire peut amener à l'observation d'interférences d'excitation</li> <li>• La densité électronique du plasma peut être modifiée lors de la présence d'éléments qui libèrent immédiatement des électrons</li> <li>• Des interférences chimiques (formation de composés moléculaires, variation de l'état d'oxydation ou vaporisation du soluté) peuvent se dérouler (mais en de très rares cas)</li> <li>• Rendement de la minéralisation plus important en utilisant de l'eau régale</li> <li>• Méthodes de minéralisation applicable jusqu'à 20 g/L MES</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
Teneurs en MES inférieures à 2 g/L	<b>5 à 14 µg/L</b> <b>&lt; 1,6 µg/L (INERIS)</b>	(à une concentration de 5 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) <b>20%</b>
NF EN ISO 17294-2 <sup>[9]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode multiélémentaire, à privilégier si surveillance de plusieurs métaux en même temps (gain de temps).</li> <li>• L'utilisation d'un plasma froid (attention à la stabilité de l'appareil) ou de certains instruments à réacteur permettent d'éviter certaines interférences</li> <li>• Utilisation d'isotopes pour éliminer les interférences isobares</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• La teneur en sel ne doit pas dépasser 2 g/L, pour éviter les interférences physiques et les interférences spectrales</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> <li>• Coût élevé de l'appareillage</li> </ul>	

Gamme	LQ	Incertitude
	<b>0,2 µg/L <sup>206</sup>Pb</b> (eaux peu ou non polluées) <b>0,2 µg/L <sup>207</sup>Pb</b> (eaux peu ou non polluées) <b>0,1 µg/L <sup>208</sup>Pb</b> (eaux peu ou non polluées) <b>0,10 µg/L</b> (BRGM et CEMAGREF) <b>&lt; 1,6 µg/L</b> (INERIS)	(à une concentration de 5 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) <b>20%</b>
<b>FD T90-112 <sup>[6]</sup></b>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode monoélémentaire, à privilégier si surveillance uniquement du plomb.</li> <li>• La méthode (dosage direct) permet d'analyser des échantillons avec des concentrations fortes en plomb</li> <li>• La méthode complexation suivie d'une extraction permet d'analyser des échantillons avec des concentrations faibles en plomb</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• La méthode avec extraction est applicable aux eaux peu chargées en matières organiques</li> <li>• La concentration du fer ne doit pas dépasser 1 mg/L lors de la méthode avec extraction</li> <li>• Coût et temps d'analyse plus importants en utilisant la méthode avec extraction</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
0,2 à 10 mg/L (dosage direct) 1 à 200 µg/L (complexation suivie d'une extraction)	<b>100 µg/L</b> (dosage direct) <b>3 µg/L</b> (complexation suivie extraction) <b>&lt; 1,6 µg/L</b> (INERIS)	(à une concentration de 5 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) <b>20%</b>

Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 15586 <sup>[6]</sup>	GF-AAS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension)
NF EN ISO 11885 <sup>[7]</sup>	ICP-AES	Oui	Oui (Eau de sortie de station d'épuration avec MES < 50 mg/L)
NF EN ISO 17294-2 <sup>[8]</sup>	ICP-MS	Oui	Non
FD T90-112 <sup>[5]</sup>	F-AAS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension, échantillons avec 20 et 100 µg/L de Pb)
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[4] NF EN ISO 15587-1, Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 1 : Digestion à l'eau régale</p> <p>[5] NF EN ISO 15587-2, Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 2 : Digestion à l'acide nitrique</p> <p>[6] FD T90-112, Dosage de huit éléments métalliques (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb) par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme -Méthodes de dosage directe et après complexation et extraction</p> <p>[7] NF EN 15586, Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite</p> <p>[8] NF EN ISO 11885, Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)</p> <p>[9] NF EN ISO 17294-2, Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : Dosage de 62 éléments</p> <p>[10] Données issues des essais interlaboratoires AGLAE 2007 (incertitude à k=2)</p>			

## S21\_Zinc et ses composés

Les sources ponctuelles de zinc comprennent les activités minières (traitement du minerai) et les activités industrielles (toitures, gouttières, piles électriques, caoutchouc, etc.).

Les épandages agricoles, le trafic routier, l'érosion des toitures ou encore les poussières d'incinération des ordures peuvent être des sources diffuses.

La dureté de l'eau influe sur la NQE et doit donc être prise en compte.

Dans le cadre du RSDE :

L'analyse demandée est une détermination de la concentration en zinc total contenu dans l'effluent (aucune filtration), obtenue après digestion selon les méthodes d'extraction explicitées ci-dessous.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	7440-66-6
Code SANDRE	1382
Point de fusion	Dépend du composé
Point d'ébullition	Dépend du composé
Solubilité dans l'eau	Dépend du composé
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	3,1 µg/L (dureté <24 mgCaCO <sub>3</sub> /L) <sup>[1]</sup> (NQE <sub>p</sub> ) 7,8 µg/L (dureté >24 mgCaCO <sub>3</sub> /L) <sup>[1]</sup> (NQE <sub>p</sub> )
NQE-CMA	
LQ imposée par le RSDE	10 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	10 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Minimale : 5% Médiane : 20% Maximale : 60%

Méthodes d'extraction		
NF EN ISO 15587-1 <sup>[4]</sup>	Eau régale	
NF EN ISO 15587-2 <sup>[5]</sup>	Acide nitrique	
FD T90-112 <sup>[6]</sup>	Dosage direct ou complexation suivie d'une extraction	
Méthodes de détection		
NF EN ISO 15586 <sup>[7]</sup>	GF-AAS	
NF EN ISO 11885 <sup>[8]</sup>	ICP-AES	
NF EN ISO 17294-2 <sup>[9]</sup>	ICP-MS	
FD T90-112 <sup>[6]</sup>	F-AAS	
Caractéristiques des méthodes de détection		
NF EN ISO 15586 <sup>[7]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode monoélémentaire, à privilégier si surveillance uniquement du zinc.</li> <li>• Interférences de la matrice surmontable par optimisation du programme de température, avec l'utilisation de revêtements pyrolytiques, l'emploi de modificateurs chimiques, l'utilisation de la méthode des ajouts dosés ou avec une correction de bruit de fond</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences des chlorures</li> <li>• Rendement de la minéralisation plus important en utilisant de l'eau régale</li> <li>• Méthodes de minéralisation applicable jusqu'à 20 g/L MES</li> <li>• Utilisation d'acides concentrés, formation à la sécurité nécessaire</li> <li>• Contamination possible par l'acide (acide contenant métaux à l'état traces)</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
0,5 à 5 µg/L pour un échantillon de 20µL	< 15 µg/L (INERIS)	(à une concentration de 10 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) <b>15%</b>

NF EN ISO 11885 <sup>[8]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode multiélémentaire, à privilégier si surveillance de plusieurs métaux en même temps (gain de temps).</li> <li>• Le recouvrement par la raie spectrale d'un autre élément et le recouvrement non résolu des spectres de bandes moléculaires peuvent être compensés par une correction informatique des données brutes</li> <li>• Les interférences dues au bruit de fond peuvent être compensées par une correction du bruit de fond adjacente à la raie de l'analyte</li> <li>• Les interférences physiques non spectrales peuvent être compensées par l'utilisation d'un étalon interne par l'utilisation des ajouts dosés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences possibles du chrome, du cuivre, du cobalt, du nickel et du fer en fonction de la longueur d'onde utilisée</li> <li>• La différence de température entre le plasma et l'air ambiant du laboratoire peut amener à l'observation d'interférences d'excitation</li> <li>• La densité électronique du plasma peut être modifiée lors de la présence d'éléments qui libèrent immédiatement des électrons</li> <li>• Des interférences chimiques (formation de composés moléculaires, variation de l'état d'oxydation ou vaporisation du soluté) peuvent se dérouler (mais en de très rares cas)</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
Teneurs en MES inférieures à 2 g/L	< 15 µg/L (INERIS)	(à une concentration de 10 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) <b>15%</b>
NF EN ISO 17294-2 <sup>[9]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode multiélémentaire, à privilégier si surveillance de plusieurs métaux en même temps (gain de temps).</li> <li>• L'utilisation d'un plasma froid (attention à la stabilité de l'appareil) ou de certains instruments à réacteur permettent d'éviter certaines interférences</li> <li>• Utilisation d'isotopes pour éliminer les interférences isobares</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• La teneur en sel ne doit pas dépasser 2 g/L, pour éviter les interférences physiques et les interférences spectrales</li> <li>• Interférences isobares de Ni<sup>+</sup>, AlCl, SS, SOO et CaO pour <sup>64</sup>Zn</li> <li>• Interférences isobares de Ba<sup>2+</sup>, PCI, SS, FeC et SOO pour <sup>66</sup>Zn</li> <li>• Interférences isobares de Ba<sup>2+</sup>, Ce<sup>2+</sup>, FeN, PCI, ArS, FeC, SS, ArNN et SOO pour <sup>68</sup>Zn</li> <li>• Coût élevé de l'appareillage</li> </ul>	



Gamme	LQ	Incertitude
	<b>1 µg/L <sup>64</sup>Zn</b> (eaux peu ou non polluées) <b>2 µg/L <sup>66</sup>Zn</b> (eaux peu ou non polluées) <b>3 µg/L <sup>68</sup>Zn</b> (eaux peu ou non polluées) <b>&lt; 15 µg/L (INERIS)</b>	(à une concentration de 10 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) <b>15%</b>
<b>FD T90-112 <sup>[6]</sup></b>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Méthode monoélémentaire, à privilégier si surveillance uniquement du zinc.</li> <li>• La méthode (dosage direct) permet d'analyser des échantillons avec des concentrations fortes en zinc</li> <li>• La méthode complexation suivie d'une extraction permet d'analyser des échantillons avec des concentrations faibles en zinc</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• La méthode avec extraction est applicable aux eaux peu chargées en matières organiques</li> <li>• La concentration du fer ne doit pas dépasser 1 mg/L lors de la méthode avec extraction</li> <li>• Coût et temps d'analyse plus importants en utilisant la méthode avec extraction</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
0,05 à 2 mg/L (dosage direct) 0,5 à 50 µg/L (complexation suivie d'une extraction)	<b>&lt; 15 µg/L (INERIS)</b>	(à une concentration de 10 µg/L - eau résiduaire <sup>[10]</sup> ) <b>15%</b>

Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 15586 <sup>[7]</sup>	GF-AAS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension)
NF EN ISO 11885 <sup>[8]</sup>	ICP-AES	Oui	Oui (Eau de sortie de station d'épuration avec MES < 50 mg/L)
NF EN ISO 17294-2 <sup>[9]</sup>	ICP-MS	Oui	Non
FD T90-112 <sup>[6]</sup>	F-AAS	Oui	Non
<p>[1] Selon la circulaire du 07/05/07 définissant les " normes de qualité environnementale provisoires (NQE<sub>p</sub>) " des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[4] NF EN ISO 15587-1, Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 1 : Digestion à l'eau régale</p> <p>[5] NF EN ISO 15587-2, Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 2 : Digestion à l'acide nitrique</p> <p>[6] FD T90-112, Dosage de huit éléments métalliques (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb) par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme -Méthodes de dosage directe et après complexation et extraction</p> <p>[7] NF EN 15586, Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite</p> <p>[8] NF EN ISO 11885, Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)</p> <p>[9] NF EN ISO 17294-2, Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : Dosage de 62 éléments</p> <p>[10] Données issues des essais interlaboratoires AGLAE 2007 (incertitude à k=2)</p>			

## S22\_Organoétains

Les composés du butylétain regroupent le tributylétain cation, le dibutylétain cation et le monobutylétain cation. La dangerosité de ces composés est différente selon leur degré de substitution.

Le plus connu et le plus toxique pour le milieu aquatique est de loin le tributylétain cation (TBT). Il est classé substance dangereuse prioritaire (DCE).

- Le tributylétain cation n'entre désormais plus dans la composition des peintures antisalissure marines et de préservation du bois. Il reste cependant utilisé dans l'industrie du textile (anti-moisissure) ou de la chimie.

- Le monobutylétain cation est émis par les industries métallurgiques, chimiques, du verre ou dans les industries de traitement de surfaces.

- Le dibutylétain cation est émis principalement par l'industrie du textile, de la chimie et dans le traitement de surfaces.

Le dibutylétain cation, quant à lui est classé, comme substance pertinente. Il n'existe pas de NQ pour le dibutylétain cation. Elle a été définie uniquement pour 2 composés « oxyde de dibutylétain » et « dichlorure de dibutylétain ». Il n'est pas possible de doser ces différentes formes de dibutylétain car lors de la mise en solution aqueuse, ces formes se dissocient et on obtient la forme cationique. L'analyse du dibutyl étain ne renseigne que sur cette forme cationique. Dans ce cas, donc, pour le dibutylétain cation la NQE la plus protectrice est la NQE du dichlorure de dibutylétain NQE = 0.17µg/L.

Le monobutylétain cation, quant à lui ne fait pas partie de la DCE, ni de la directive de 76, ni des substances pertinentes à surveiller en France. Aucune NQ n'existe.

Du fait de leur caractère amphiphyle, les organoétains sont répartis entre la phase aqueuse et les sédiments ( $5 > \log Kow > 3$ ). Ils doivent être recherché dans l'eau, la NQE étant fixée dans l'eau (substance de l'état chimique). Il n'existe à ce jour pas de NQE sédiment.

Dans le cadre du RSDE :

Si 50 mg/L < MES < 250 mg/L : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation.

En cas d'échantillons chargés en MES ( $\geq 250$  mg/L), l'analyse sera faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

Le monobutylétain est intégré dans la liste des substances à surveiller car le tributylétain cation est un composé qui se dégrade rapidement au cours du temps en dibutylétain cation et en monobutylétain cation. La recherche systématique du monobutylétain dans les rejets des secteurs concernés permet de tracer une éventuelle présence de tributylétain cation.

Propriétés physico-chimiques			
	Tributylétain cation	Dibutylétain cation	Monobutylétain cation
Numéro CAS	36643-28-4	1002-53-5	78763-54-9
Code SANDRE	2879	7074	2542
Point de fusion			
Point d'ébullition			
Solubilité dans l'eau	Entre 18 et 61,4 mg/L (dépend du pH)		
Caractéristique mesurée	µg/L		
NQE-Moy	0,0002 µg/L <sup>[1]</sup>	0,2 µg/L <sup>[3]</sup>	
NQE-CMA	0,0015 µg/L <sup>[1]</sup>	0,2 µg/L <sup>[3]</sup>	
LQ imposée par le RSDE	0,02 µg/L <sup>[2]</sup>	0,02 µg/L <sup>[2]</sup>	0,02 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[4]</sup>	0,02 µg/L	0,02 µg/L	0,02 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[4]</sup>	Basse: 14% Médiane : 45% Haute : 50%	Basse : 10% Médiane : 40% Haute : 60%	Basse: 23% Médiane : 40% Haute : 50%
Méthode d'extraction			
NF EN ISO 17353 <sup>[5]</sup>	Extraction liquide/liquide		
Méthode de détection			
NF EN ISO 17353 <sup>[5]</sup>	GC-MS GC-FPD GC-AES		
MA 33 <sup>[6]</sup>	GC-ICP-MS		

Caractéristiques de la méthode		
NF EN ISO 17353 <sup>[5]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure précise</li> <li>La détection par spectrométrie de masse permet de résoudre les problèmes de co-élution</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Personnel qualifié nécessaire</li> <li>Les réactifs contiennent parfois des impuretés de composés organostanniques</li> <li>Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> <li>Lavage important de la verrerie (acide nitrique 10%), nettoyage en phase vapeur si nécessaire</li> <li>Réactivité élevée de l'agent de dérivation, risque de pollution de cette solution</li> <li>Utiliser la totalité du flacon de réactif pour la préparation de la solution de dérivation</li> <li>Ne pas manipuler de substances, solutions ou échantillons contenant les substances à doser sous la même sorbonne que l'agent de dérivation</li> <li>Eviter ou limiter au maximum l'utilisation de papier d'essuyage</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude <sup>[9]</sup>
<p>10 à 1000 ng/L</p> <p>Teneurs en MES inférieures à 2g/L</p>	<p><u>Tributylétain (eaux de surface) :</u></p> <p>0,01 µg/L (AQUAREF)</p> <p>0,00541 µg/L à 0,006 µg/L <sup>[7]</sup></p> <p>0,0051 µg/L <sup>[8]</sup></p>	<p>Monobutylétain (52 à 61 ng/L) :</p> <p><b>90% à 140%</b></p> <p>Dibutylétain (31 à 41 ng/L) :</p> <p><b>101 à 103 %</b></p> <p>Tributylétain (à 55 ng/L) :</p> <p><b>102% à 126%</b></p>
MA 33 <sup>[6]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure précise</li> <li>Atteinte de la NQE du tributylétain</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verrerie : Nettoyage poussé (tensio-actif légèrement alcalin), suivi d'un rinçage, d'un séchage et d'une calcination</li> <li>Réactivité élevée de l'agent de dérivation, une pollution de celui-ci par les substances à doser ou par l'une des substances de références est fréquente.</li> <li>Eviter ou limiter au maximum l'utilisation de papier d'essuyage ; certains papiers contenant des OTC.</li> <li>Délai de conservation de la solution de dérivation et des solutions étalons</li> <li>Personnel qualifié</li> <li>Coût élevé de l'appareillage</li> </ul>	

Gamme		LQ	Incertitude <sup>[6]</sup>
10 à 1000 ng/L Teneurs en MES inférieures à 2g/L		<u>Tributylétain (eaux de surface) :</u> 0,00005 µg/L <sup>[6]</sup>	Monobutylétain (1 ng/L) : <b>60%</b>  Dibutylétain (1 ng/L) : <b>60%</b>  Tributylétain (0,05 µg/L) : <b>60%</b>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 17353 <sup>[5]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-FPD ou GC-MS ou GC-AES	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur les matières en suspension)
MA 33 <sup>[6]</sup>	GC-ICP-MS	Oui	Non
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Selon « Proposition de norme de qualité environnementale : Dichlorure de dibutylétain (683-18-1) »</p> <p>[4] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[5] NF EN ISO 17353, Dosage de composés organostanniques sélectionnés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse</p> <p>[6] MA 33, Identification et dosage de 8 organo-étains par GC/ICP/MS dans les eaux, accessible sous AQUAREF <a href="http://www.aquaref.fr/system/files/MA33_130810.pdf">http://www.aquaref.fr/system/files/MA33_130810.pdf</a></p> <p>[7] Données INERIS : issues de l'essai interlaboratoire organostanniques 2009 (INERIS-DRC-09-95687-0680B)</p> <p>[8] La limite de quantification a été estimée selon la norme NF T90-210 (validation statistique d'une limite de quantification présumée)</p> <p>[9] Données issues de l'essai interlaboratoire organostanniques 2009 (INERIS-DRC-09-95687-0680B), fourchette de 1 à 4 étalons, matrice eau de rejet de station d'épuration (MES &lt; 30 mg/L), incertitude à k=2.</p>			

## S23\_Alachlore

L'alachlore est un herbicide. Son utilisation est autorisée en France dans la composition de préparations bénéficiant d'une autorisation de mise sur le marché. Du fait de son caractère hydrophile, l'alachlore est préférentiellement présent sous forme dissoute ( $\log Kow < 3$ ). Dans le cadre du programme de surveillance il doit être recherché dans l'eau brute, la NQE étant fixée dans l'eau brute. Il n'existe à ce jour pas de NQE sédiment.

Dans le cadre du RSDE :

Si  $50 \text{ mg/L} < \text{MES} < 250 \text{ mg/L}$  : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation.

En cas d'échantillons chargés en MES ( $\geq 250 \text{ mg/L}$ ), l'analyse sera faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	15972-60-8
Code SANDRE	1101
Point de fusion	40°C
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	245 mg/L à pH 6,6 et à 25°C
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	0,3 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA	0,7 µg/L <sup>[1]</sup>
LQ imposée par le RSDE	0,02 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	0,01 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Basse : 14% Médiane : 29,5% Haute : 50%

Méthode d'extraction			
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide		
Méthode de détection			
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>	GC-ECD		
Caractéristiques de la méthode de détection			
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
• Mesure précise		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences des MES, de la matière organique et des colloïdes</li> <li>• Interférences de toute substance dont le temps de rétention est indifférentiable de celui de l'alachlore</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme		LQ	Incertitude
Teneurs en MES jusqu'à 0,05 g/L		<b>0,001 à 0,01 µg/L</b> (AQUAREF - eau de surface)	(à des concentrations de 0,004 à 136 µg/L - INERIS - eau osmosée) <b>30%</b> (concentration 0,297µg/L - eau alimentation) <sup>[5]</sup> <b>68%</b>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-ECD	Oui	Non
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[4] NF EN ISO 6468, Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide</p> <p>[5] Essais interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau Pesticides et Chlorophénols DRC-04-59505-CHEN-BLe-05.0019, incertitude à k=2</p>			



## S24\_Aldrine

L'aldrine est un insecticide de la famille chimique des hydrocarbures chlorés non systémiques et est considéré comme un POP (polluant organique persistant). L'aldrine se métabolise en dieldrine et l'isodrine est un isomère de l'aldrine. Du fait de son caractère hydrophobe, l'aldrine est préférentiellement présent dans les sédiments ( $\log K_{ow} > 5$ ), mais dans le cadre du programme de surveillance il doit être recherché dans l'eau, la NQE étant fixée dans l'eau. Il n'existe à ce jour pas de NQE sédiment.

### Dans le cadre du RSDE :

Si  $50 \text{ mg/L} < \text{MES} < 250 \text{ mg/L}$  : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation.

En cas d'échantillons chargés en MES ( $\geq 250 \text{ mg/L}$ ), l'analyse sera faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	309-00-2
Code SANDRE	1103
Point de fusion	Produit pur : 104-105,5°C Produit technique : 49-60°C
Point d'ébullition	145°C à 0,267 kPa
Solubilité dans l'eau	0,027 mg/L à 20°C
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	0,01 µg/L <sup>[1]</sup> (somme aldrine, dieldrine, endrine, isodrine)
NQE-CMA	
LQ imposée par le RSDE	
LQ médiane de la profession	
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession	à 0,05 µg/L 65% <sup>[2]</sup>

Méthodes d'extraction			
NF EN ISO 6468 <sup>[3]</sup>		Extraction liquide/liquide	
Méthodes de détection			
NF EN ISO 6468 <sup>[3]</sup>		GC-ECD	
Caractéristiques de la méthode de détection			
NF EN ISO 6468 <sup>[3]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
• Mesure précise		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences des MES, de la matière organique et des colloïdes</li> <li>• Interférences de toute substance dont le temps de rétention est indifférenciable de celui de l'aldrine</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme		LQ	Incertitude
Teneurs en MES jusqu'à 0,05 g/L		LQ min : <b>0,001 µg/L</b> LQ médiane : <b>0,01 µg/L</b> LQ max : <b>0,025 µg/L</b> (AQUAREF - eau de surface)	(à des concentrations de 0,005 à 0,050 µg/L - AQUAREF - eau milliQ - k=2) <b>25%</b>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 6468 <sup>[3]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-ECD	Oui	Non
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Donnée issue des essais interlaboratoires AGLAE 2007 (k=2) , matrice eaux résiduaires</p> <p>[3] NF EN ISO 6468, Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide</p>			

## S25\_Atrazine

L'atrazine est un herbicide de la famille des triazines. Ce composé est interdit en France depuis 2001.  
L'atrazine est préférentiellement présente dans le support eau ( $\log K_{ow} < 5$ ), mais dans le cadre du programme de surveillance elle est également recherchée dans le support sédiment.

Dans le cadre du RSDE :

Si  $50 \text{ mg/L} < \text{MES} < 250 \text{ mg/L}$  : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation.

En cas d'échantillons chargés en MES ( $\geq 250 \text{ mg/L}$ ), l'analyse sera faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	1912-24-9
Code SANDRE	1107
Point de fusion	173-177°C
Point d'ébullition	Décomposition
Solubilité dans l'eau	30 mg/L à 20°C
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	0,6 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA	2 µg/L <sup>[1]</sup>
LQ imposée par le RSDE	0,03 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	0,03 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Basse : 11% Médiane : 35% Haute : 50%

Méthodes d'extraction		
NF EN ISO 10695 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide	
Méthodes de détection		
NF EN ISO 10695 <sup>[4]</sup>	GC-NPD GC-MS GC-FPD GC-ECD	
Caractéristiques de la méthode de détection		
NF EN ISO 10695 <sup>[4]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Un spectromètre de masse peut se substituer au détecteur azote/phosphore, auquel cas, une seule colonne capillaire est nécessaire</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Echantillons à protéger de la lumière</li> <li>• Ne pas utiliser de matières plastiques</li> <li>• Interférences des matières en suspension</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> <li>• Un minimum de trois extractions est nécessaire pour obtenir des rendements satisfaisants supérieurs à 60 %</li> <li>• Les analyses doivent être réalisées sur deux colonnes capillaires de polarité différentes</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
Teneurs en MES inférieures à 0,05 g/L Extraction applicable aux échantillons d'eaux contenant des concentrations $\geq$ 0,05 $\mu\text{g/L}$	GC-NPD : <b>0,02 <math>\mu\text{g/L}</math></b> GC-MS-MS : <b>0,02 <math>\mu\text{g/L}</math></b> (INERIS - eau de surface)	(à des concentrations de 0,2 à 0,9 $\mu\text{g/L}$ - AQUAREF - eau souterraine - k=2) <b>15%</b> (à une concentration de 0,938 $\mu\text{g/L}$ - eau résiduaire - k=2) <b>92%</b> <sup>[5]</sup>

Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 10695 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-NPD ou GC-MS ou GC-FPD ou GC-ECD	Oui	Non
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[4] NF EN ISO 10695, Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés - Méthodes par chromatographie en phase gazeuse</p> <p>[5] Essais interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau Pesticides et Chlorophénols DRC-04-59505-CHEN-BLe-05.0019, incertitude à k=2</p>			

## S26\_Chlorfenvinphos

Le chlorfenvinphos est un insecticide de la famille des organophosphorés. Il se présente sous la forme d'une huile peu soluble à l'eau. Le chlorfenvinphos est préférentiellement présent dans le support eau ( $\log K_{ow} < 3$ ), mais dans le cadre du programme de surveillance, il est également recherché dans le support sédiment.

Si  $50 \text{ mg/L} < \text{MES} < 250 \text{ mg/L}$  : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation.

En cas d'échantillons chargés en MES ( $\geq 250 \text{ mg/L}$ ), l'analyse sera faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	470-90-6
Code SANDRE	1464
Point de fusion	-19 à -23°C
Point d'ébullition	167 à 170°C à 0,07 kPa
Solubilité dans l'eau	145 mg/L à 20°C
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	0,1 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA	0,3 µg/L <sup>[1]</sup>
LQ imposée par le RSDE	0,05 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	0,05 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Basse : 35% Médiane : 50% Haute : 50%

Méthodes d'extraction		
NF EN 12218 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide	
NF EN ISO 10695 <sup>[5]</sup>	Extraction liquide/liquide	
Méthodes de détection		
NF EN 12218 <sup>[4]</sup>	GC-NPD GC-FPD GC-MS	
NF EN ISO 10695 <sup>[5]</sup>	GC-NPD GC-MS GC-FPD GC-ECD	
Caractéristiques de la méthode de détection		
NF EN 12218 <sup>[4]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure précise.</li> <li>Identification précise du chlorfenvinphos par MS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Personnel qualifié nécessaire</li> <li>Interférences possibles des agents de surface, des émulsifiants, des agents de chélation, des solvants et des particules en suspension</li> <li>Interférences si présence d'autres phases liquides</li> <li>Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> <li>Le système chromatographique doit être équipé d'un système d'injection limitant la décomposition thermique de l'échantillon</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
Jusqu'à 1 µg/L	GC-NPD : <b>0,05 µg/L</b> GC-MS : <b>0,02 µg/L</b> (INERIS - eau de surface)	(à une concentration de 1,102µg/L - eau résiduaire) <b>120%</b> <sup>[5]</sup>

NF EN ISO 10695 <sup>[5]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> <li>• Un spectromètre de masse peut se substituer au détecteur azote/phosphore, auquel cas, une seule colonne capillaire est nécessaire</li> <li>• Identification précise du chlorfenvinphos par MS.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Echantillons à protéger de la lumière</li> <li>• Ne pas utiliser de matières plastiques</li> <li>• Interférences des matières en suspension</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> <li>• Un minimum de trois extractions est nécessaire pour obtenir des rendements satisfaisants supérieurs à 60 %</li> <li>• Les analyses doivent être réalisées sur deux colonnes capillaires de polarité différentes afin de s'assurer qu'il s'agisse du chlorfenvinphos</li> </ul>	
Gamme		LQ	Incertitude
Teneurs en MES inférieures à 0,05 g/L Extraction applicable aux échantillons d'eaux contenant des concentrations $\geq 0,05 \mu\text{g/L}$		GC-FPD : <b>0,02 <math>\mu\text{g/L}</math></b> (INERIS - eau de surface)	(à une concentration de 1,102 $\mu\text{g/L}$ - eau résiduaire) <b>120%</b> <sup>[6]</sup>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN 12218 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-NPD ou GC-MS ou GC-FPD	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (effluent final mais pas de données sur les matières en suspension)
NF EN ISO 10695 <sup>[5]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-NPD ou GC-MS ou GC-FPD ou GC-ECD	Oui	Non
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[4] NF EN 12218, Dosage du parathion, méthyl-parathion et certains autres composés organophosphorés dans les eaux après extraction au dichlorométhane et analyse par chromatographie en phase gazeuse</p> <p>[5] NF EN ISO 10695, Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés - Méthodes par chromatographie en phase gazeuse</p> <p>[6] Essais interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau Pesticides et Chlorophénols DRC-04-59505-CHEN-BLe-05.0019, incertitude à k=2</p>			



## S27\_Chlorpyrifos

Le chlorpyrifos (ou éthylchlorpyrifos) est un insecticide de la famille des organophosphorés.

La principale voie de dégradation chimique du chlorpyrifos est l'hydrolyse, suit ensuite la photolyse.  
Cette substance est très peu soluble dans l'eau.

Le chlorpyrifos-éthyl est préférentiellement présent dans le support eau ( $\log K_{ow} < 5$ ), mais dans le cadre du programme de surveillance, il est également recherché dans le support sédiment.

Dans le cadre du RSDE :

Si  $50 \text{ mg/L} < \text{MES} < 250 \text{ mg/L}$  : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation.

En cas d'échantillons chargés en MES ( $\geq 250 \text{ mg/L}$ ), l'analyse sera faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	2921-88-2
Code SANDRE	1083
Point de fusion	41-42°C
Point d'ébullition	160°C (décomposition)
Solubilité dans l'eau	0,76 mg/L à pH 7-7,6 et à 20°C
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	0,03 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA	0,1 µg/L <sup>[1]</sup>
LQ imposée par le RSDE	0,05 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	0,05 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Basse : 35% Médiane : 50% Haute : 50%

Méthodes d'extraction		
NF EN 12218 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide	
NF EN ISO 10695 <sup>[5]</sup>	Extraction liquide/liquide	
Méthodes de détection		
NF EN 12218 <sup>[4]</sup>	GC-NPD GC-FPD GC-MS	
NF EN ISO 10695 <sup>[5]</sup>	GC-NPD GC-MS GC-FPD	
Caractéristiques de la méthode de détection		
NF EN 12218 <sup>[4]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
• Mesure précise	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences possibles des agents de surface, des émulsifiants, des agents de chélation, des solvants et des particules en suspension</li> <li>• Interférences si présence d'autres phases liquides</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> <li>• Le système chromatographique doit être équipé d'un système d'injection limitant la décomposition thermique de l'échantillon</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude
Jusqu'à 1 µg/L	GC-FPD : <b>0,02 µg/L</b> (AQUAREF - eau de surface)	(à des concentrations de 0,1 à 0, µg/L - AQUAREF - eau naturelle - k=2) <b>10%</b> (GC-NPD) (à une concentration de 1,02 µg/L - eau résiduaire - k=2) <b>120%</b>

NF EN ISO 10695 <sup>[5]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure précise</li> <li>Un spectromètre de masse peut se substituer au détecteur azote/phosphore, auquel cas, une seule colonne capillaire est nécessaire</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Personnel qualifié nécessaire</li> <li>Echantillons à protéger de la lumière</li> <li>Ne pas utiliser de matières plastiques</li> <li>Interférences des matières en suspension</li> <li>Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> <li>Un minimum de trois extractions est nécessaire pour obtenir des rendements satisfaisants supérieurs à 60 %</li> <li>Les analyses doivent être réalisées sur deux colonnes capillaires de polarité différentes.</li> </ul>	
Gamme		LQ	Incertitude
Teneurs en MES inférieures à 0,05 g/L Extraction applicable aux échantillons d'eaux contenant des concentrations $\geq$ 0,05 $\mu\text{g/L}$		GC-FPD : <b>0,02 <math>\mu\text{g/L}</math></b> GC-ECD : <b>0,0005 <math>\mu\text{g/L}</math></b> (INERIS - eau de surface)	(à des concentrations de 0,1 à 0, $\mu\text{g/L}$ - AQUAREF - eau naturelle - k=2) <b>10%</b> (GC-NPD) (à une concentration de 1,02 $\mu\text{g/L}$ - eau résiduaire - k=2) <b>120%</b> <sup>[6]</sup>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN 12218 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-NPD ou GC-MS ou GC-FPD	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (effluent final mais pas de données sur les matières en suspension)
NF EN ISO 10695 <sup>[5]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-NPD ou GC-MS ou GC-FPD	Oui	Non
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[4] NF EN 12218, Dosage du parathion, méthyl-parathion et certains autres composés organophosphorés dans les eaux après extraction au dichlorométhane et analyse par chromatographie en phase gazeuse</p> <p>[5] NF EN ISO 10695, Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés - Méthodes par chromatographie en phase gazeuse</p> <p>[6] Essais interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau Pesticides et Chlorophénols DRC-04-59505-CHEN-BLe-05.0019, incertitude à k=2</p>			

## S28\_Dieldrine

La dieldrine est un insecticide de la famille chimique des hydrocarbures chlorés non systémiques et est considérée comme un POP (polluant organique persistant). Elle est un stéréoisomère de l'endrine. Cette substance est employée comme un phytosanitaire et elle est le principal métabolite de l'aldrine.

Du fait de son caractère hydrophobe, la dieldrine est préférentiellement présente dans les sédiments (log Kow>5), mais dans le cadre du programme de surveillance, elle doit être recherchée dans l'eau, la NQE étant fixée dans l'eau. Il n'existe à ce jour pas de NQE sédiment.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	60-57-1
Code SANDRE	1173
Point de fusion	175-176°C
Point d'ébullition	Décomposition
Solubilité dans l'eau	0,186 mg/L à 20°C
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	0,01 µg/L <sup>[1]</sup> (somme aldrine, dieldrine, endrine, isodrine)
NQE-CMA	
LQ imposée par le RSDE	
LQ médiane de la profession	
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession	à 0,05 µg/L 60% <sup>[2]</sup>

### Méthodes d'extraction

NF EN ISO 6468 <sup>[3]</sup>	Extraction liquide/liquide
-------------------------------	----------------------------

### Méthodes de détection

NF EN ISO 6468 <sup>[3]</sup>	GC-ECD
-------------------------------	--------

Caractéristiques de la méthode de détection			
NF EN ISO 6468 <sup>[3]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
• Mesure précise		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences des MES, de la matière organique et des colloïdes</li> <li>• Interférences de toute substance dont le temps de rétention est indifférentiable de celui de la dieldrine</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme		LQ	Incertitude
Teneurs en MES jusqu'à 0,05 g/L		LQ min : <b>0,001 µg/L</b> LQ médiane : <b>0,01 µg/L</b> LQ max : <b>0,05 µg/L</b> (AQUAREF - eau de surface)	(à des concentrations de 0,005 à 0,050 µg/L - AQUAREF - eau milliQ - k=2) <b>25%</b>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 6468 <sup>[3]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-ECD	Oui	Non
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Donnée issue des essais interlaboratoires AGLAE 2007 (k=2) , matrice eaux résiduaires</p> <p>[3] NF EN ISO 6468, Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide</p>			

## S29\_Isoproturon - Diuron

L'isoproturon et le diuron sont des herbicides de la famille chimique des urées substituées. Ces substances se présentent sous la forme d'un solide incolore, inodore et soluble dans l'eau. Jusqu'en 2003, le diuron a été utilisé notamment sur les cultures d'arbres fruitiers ou de légumes. La réglementation française (Journal Officiel du 5 avril 2002) a retiré l'autorisation de mise sur le marché aux produits phytopharmaceutiques contenant du diuron non associé à d'autres substances actives, pour tous les usages agricoles, à l'exception du desherbage des lentilles, de la canne à sucre, de la banane et de l'ananas (la date limite d'utilisation des spécialités concernées est fixée au 30 juin 2003). La réglementation (Journal officiel du 19 mai 2002) interdit l'utilisation des produits phytopharmaceutiques contenant du diuron, en utilisation non agricole, entre le 1er novembre et le 1er mars. Ces deux herbicides sont préférentiellement présent dans le support eau ( $\log K_{ow} < 3$ ), mais dans le cadre du programme de surveillance, il est également recherché dans le support solide.

Dans le cadre du RSDE :

Si  $50 \text{ mg/L} < \text{MES} < 250 \text{ mg/L}$  : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation.

En cas d'échantillons chargés en MES ( $\geq 250 \text{ mg/L}$ ), l'analyse sera faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

### Propriétés physico-chimiques

	Isoproturon	Diuron
Numéro CAS	34123-59-6	330-54-1
Code SANDRE	1208	1177
Point de fusion	155-156°C	158-159°C
Point d'ébullition	Décomposition	Décomposition
Solubilité dans l'eau	70 mg/L à 20°C	42 mg/L à 25°C
Caractéristique mesurée	µg/L	µg/L
NQE-Moy	0,3 µg/L <sup>[1]</sup>	0,2 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA	1,0 µg/L <sup>[1]</sup>	1,8 µg/L <sup>[1]</sup>
LQ imposée par le RSDE	0,05 µg/L <sup>[2]</sup>	0,05 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	0,05 µg/L	0,05 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Basse : 5% Médiane : 35% Haute : 50%	Basse : 7% Médiane : 35% Haute : 60%

Méthodes d'extraction		
NF EN ISO 11369 <sup>[4]</sup>	Extraction solide/liquide	
Méthodes de détection		
NF EN ISO 11369 <sup>[4]</sup>	HPLC avec détection UV Autres modes de détection pouvant être mis en œuvre : HPLC/DAD / LC/MS	
Caractéristiques des méthodes de détection		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure exacte</li> <li>Possibilité d'utiliser un autre absorbant (à part de l'extraction si les performances sont comparables) en ajustant le pH de l'eau entre 6 et 8 soit par un acide minéral (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> par exemple) ou par de l'hydroxyde de sodium</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Personnel qualifié nécessaire</li> <li>Les matériaux composant la phase inverse peuvent être de qualité variables</li> <li>Interférences des substances co-extraites éluées à partir du matériau d'adsorption</li> <li>Interférences de tout matériau absorbant dans l'UV et possédant un temps de rétention similaire à un étalon</li> <li>Des MES peuvent obstruer la garniture</li> </ul>	
Gamme	LQ	Incertitude <sup>[7]</sup>
	<u>Isoproturon</u> HPLC/UV: 0,05 [5] HPLC/DAD ou HPLC/UV: 0,05 [6] LC/MS : 0,02 [6] <u>Diuron</u> 0,05 [5] 0,025 [6]	<u>Isoproturon</u> HPLC/UV (à une concentration de 0,17 µg/L - eau propre) 50% (à une concentration de 0,1287 µg/L - eaux résiduelles) 80% <u>Diuron</u> HPLC/UV (à une concentration de 0,05 µg/L - eaux propres) 55% (à une concentration de 0,2447 µg/L - eaux résiduelles) 50%

<b>Applicabilité</b>			
<b>Normes</b>	<b>Techniques</b>	<b>Applicable aux effluents industriels</b>	<b>Données de fidélité sur des eaux résiduaires</b>
NF EN ISO 11369 <sup>[4]</sup>	Extraction solide/liquide - HPLC/UV	NON, mais la méthode peut être adaptée	NON
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[4] Qualité de l'eau - Dosage de certains agents de traitement des plantes Méthode par chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP) avec détection UV après extraction solide-liquide</p> <p>[5] Limites analytiques issues du domaine d'application de la norme</p> <p>[6] LQ couramment constatées dans les matrices eaux propres</p> <p>[7] XPT 90-220, approche 4 (qui donnera une évaluation de la variation induite par l'intervention de plusieurs laboratoires en même point de mesure) OCIL :AGLAE 2007, k=2.</p>			



## S30\_Endosulfan (isomères $\alpha$ et $\beta$ )

L'endosulfan est classé comme substance dangereuse prioritaire (DCE). C'est une substance active de produit phytosanitaire, qui présente un effet insecticide. Elle appartient à la famille chimique des organochlorés. L'endosulfan est composé des stéréo isomères ( $\alpha$  et  $\beta$ ), dans les proportions a/b = 70/30. Il faut donc rechercher les isomères ( $\alpha$  et  $\beta$ ) dans les rejets et comparer la somme des concentrations des isomères (alpha et béta) à la NQE : 0.005  $\mu\text{g/L}$ .

Du fait de leur caractère hydrophile, les endosulfan ( $\alpha$  et  $\beta$ ) sont préférentiellement présents sous forme dissoute ( $\log K_{ow} < 3$ ). Ils doivent être recherchés dans l'eau brute, la NQE étant fixée dans l'eau brute.

Dans le cadre du RSDE :

Si 50 mg/L < MES < 250 mg/L : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation.

En cas d'échantillons chargés en MES ( $\geq 250$  mg/L), l'analyse sera faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

### Propriétés physico-chimiques

	$\alpha$ endosulfan	$\beta$ endosulfan
Numéro CAS	959-98-8	33213-65-9
Code SANDRE	1178	1179
Point de fusion	Pour le mélange $\alpha$ et $\beta$ : Produit pur: 106°C Produit technique: 70-100°C	
Point d'ébullition		
Solubilité dans l'eau	0,33 mg/L à pH = 7 et à 22°C	0,32 mg/L à pH = 7 et à 22°C
Caractéristique mesurée	$\mu\text{g/L}$	
NQE-Moy	0,005 $\mu\text{g/L}$ <sup>[1]</sup> (isomères $\alpha$ et $\beta$ )	
NQE-CMA	0,01 $\mu\text{g/L}$ <sup>[1]</sup> (isomères $\alpha$ et $\beta$ )	
LQ imposée par le RSDE	0,02 $\mu\text{g/L}$ <sup>[2]</sup>	0,02 $\mu\text{g/L}$ <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	0,02 $\mu\text{g/L}$	0,02 $\mu\text{g/L}$
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Basse : 35% Médiane : 55% Haute : 55%	Basse : 35% Médiane : 55% Haute : 55%

Méthodes d'extraction			
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>		Extraction liquide/liquide	
Méthodes de détection			
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>		GC-ECD	
Caractéristiques de la méthode de détection			
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
• Mesure précise		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences des MES, de la matière organique et des colloïdes</li> <li>• Interférences de toute substance dont le temps de rétention est indifférenciable de celui de l'endosulfan</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme		LQ	Incertitude <sup>[5]</sup>
Teneurs en MES jusqu'à 0,05 g/L		isomères $\alpha$ et $\beta$ : 0,001 à 0,024 $\mu\text{g/L}$ (AQUAREF - eau de surface)	$\beta$ endosulfan : (à une concentration de 0,01 $\mu\text{g/L}$ - AQUAREF - eau osmosée - k=2) <b>15%</b> $\alpha$ endosulfan : (à une concentration de 1,03 $\mu\text{g/L}$ - eau alimentation - k=2) <b>52%</b> <sup>[5]</sup>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-ECD	Oui	Non
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[4] NF EN ISO 6468, Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide</p> <p>[5] Essais interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau Pesticides et Chlorophénols DRC-04-59505-CHEN-BLe-05.0019, incertitude à k=2</p>			

## S31\_Endrine

L'endrine est un stéréoisomère de la dieldrine. C'est un insecticide de la famille chimique des hydrocarbures chlorés non systémiques. L'endrine est considérée comme un POP (polluant organique persistant).

Du fait de son caractère hydrophobe, l'endrine est préférentiellement présent dans les sédiments ( $\log K_{ow} > 5$ ), mais dans le cadre du programme de surveillance il doit être recherché dans l'eau car la NQE est fixée dans l'eau. Il n'existe à ce jour pas de NQE sédiment.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	72-20-8
Code SANDRE	1181
Point de fusion	200°C
Point d'ébullition	245°C (décomposition)
Solubilité dans l'eau	0,2 mg/L à 20 °C
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	0,01 µg/L <sup>[1]</sup> (somme aldrine, dieldrine, endrine, isodrine)
NQE-CMA	
LQ imposée par le RSDE	
LQ médiane de la profession	
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession	

### Méthodes d'extraction

NF EN ISO 6468 <sup>[2]</sup>	Extraction liquide/liquide
-------------------------------	----------------------------

Méthodes de détection			
NF EN ISO 6468 <sup>[2]</sup>		GC-ECD	
Caractéristiques de la méthode de détection			
NF EN ISO 6468 <sup>[2]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure précise</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Personnel qualifié nécessaire</li> <li>Interférences des MES, de la matière organique et des colloïdes</li> <li>Interférences de toute substance dont le temps de rétention est indifférenciable de celui de l'endrine</li> <li>Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme		LQ	Incertitude
Teneurs en MES jusqu'à 0,05 g/L		LQ min : <b>0,008 µg/L</b> LQ médiane : <b>0,01 µg/L</b> LQ max : <b>0,02 µg/L</b> (AQUAREF - eau de surface)	(à des concentrations de 0,005 à 0,050 µg/L - AQUAREF - eau milliQ - k=2) <b>25%</b>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 6468 <sup>[2]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-ECD	Oui	Non
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] NF EN ISO 6468, Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide</p>			

## S32\_Hexachlorocyclohexane $\alpha$ et $\gamma$ (lindane)

L'hexachlorocyclohexane (HCH) est un composé chimique faisant partie de la famille des organochlorés. Il existe sept isomères de cette substance: l'alpha ( $\alpha$ ), le bêta ( $\beta$ ), le gamma ( $\gamma$ ), le delta ( $\delta$ ), le lambda ( $\lambda$ ), l'épsilon ( $\epsilon$ ) et le nu ( $\nu$ ) hexachlorocyclohexane. Les trois derniers sont obtenus à l'état de traces lors de la synthèse du lindane.

Seul le lindane ( $\gamma$ -HCH) est utilisé pour ses propriétés insecticides, les autres isomères sont dits « inactifs ».

Dans le cadre du RSDE :

Si 50 mg/L < MES < 250 mg/L : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation.

En cas d'échantillons chargés en MES ( $\geq 250$  mg/L), l'analyse sera faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

### Propriétés physico-chimiques

	Hexachlorocyclohexane $\alpha$	Hexachlorocyclohexane $\gamma$ (lindane)
Numéro CAS	319-84-6	58-89-9
Code SANDRE	1200	1203
Point de fusion	157-160°C	113°C
Point d'ébullition	288°C	323°C
Solubilité dans l'eau		
Caractéristique mesurée	µg/L	
NQE-Moy	0,02 µg/L <sup>[1]</sup>	
NQE-CMA	0,04 µg/L <sup>[1]</sup>	
LQ imposée par le RSDE	0,02 µg/L <sup>[2]</sup>	0,02 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	0,02 µg/L	0,02 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Basse : 10% Médiane : 35% Haute : 50%	Basse : 13% Médiane : 32% Haute : 60%

### Méthodes d'extraction

NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide
-------------------------------	----------------------------

Méthodes de détection			
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>		GC-ECD ou GC-MS	
Caractéristiques de la méthode de détection			
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure plus sensible en GC-ECD</li> <li>Mesure plus sélective en GC-MS</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Personnel qualifié nécessaire</li> <li>Interférences des MES, de la matière organique et des colloïdes</li> <li>Interférences de toute substance dont le temps de rétention est indifférenciable de celui de l'hexachlorocyclohexane <math>\alpha</math> ou <math>\gamma</math> en GC-ECD</li> <li>Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme		LQ <sup>[5]</sup>	Incertitude <sup>[6]</sup>
Teneurs en MES jusqu'à 0,05 g/L		GC-MS : $\alpha$ -HCH : 0,02 $\gamma$ -HCH : 0,02 GC-ECD : $\alpha$ -HCH : 0,01 $\beta$ -HCH : 0,01 $\delta$ -HCH : 0,01 $\gamma$ -HCH : 0,01	$\alpha$ -HCH : (à une concentration de 0,1 $\mu$ g/L - eau alimentation - k=2) <b>50%</b>  $\gamma$ -HCH : (à une concentration de 0,11 $\mu$ g/L - eau alimentation - k=2) <b>60%</b>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 6468 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-ECD	Oui	Non
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[4] NF EN ISO 6468, Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide</p> <p>[5] Médiane des LQ couramment constatées en routine</p> <p>[6] Essais interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau Pesticides et Chlorophénols DRC-04-59505-CHEN-BLE-05.0019, incertitude à k=2</p>			

## S33\_Isodrine

L'isodrine est un insecticide de la famille chimique des organo-chlorés. C'est un isomère de l'aldrine et bien qu'il ne soit pas cité dans les normes dédiées aux organochlorés, on peut cependant lui attribuer les mêmes préconisations de prélèvement et d'analyse.

Du fait de son caractère hydrophobe, l'isodrine est préférentiellement présent dans les sédiments ( $\log K_{ow} > 5$ ), mais dans le cadre du programme de surveillance il doit être recherché dans l'eau, la NQE étant fixée dans l'eau.

Il n'existe à ce jour pas de NQE sédiment.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	465-73-6
Code SANDRE	1207
Point de fusion	
Point d'ébullition	240°C
Solubilité dans l'eau	0,014 mg/L à 20°C
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	0,01 µg/L <sup>[1]</sup> (somme aldrine, dieldrine, endrine, isodrine)
NQE-CMA	
LQ imposée par le RSDE	
LQ médiane de la profession	
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession	

### Méthodes d'extraction

NF EN ISO 6468 <sup>[2]</sup>	Extraction liquide/liquide
-------------------------------	----------------------------

Méthodes de détection			
NF EN ISO 6468 <sup>[2]</sup>		GC-ECD	
Caractéristiques de la méthode de détection			
NF EN ISO 6468 <sup>[2]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
• Mesure précise		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences des MES, de la matière organique et des colloïdes</li> <li>• Interférences de toute substance dont le temps de rétention est indifférentiable de celui de l'endrine</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme		LQ	Incertitude
Teneurs en MES jusqu'à 0,05 g/L		LQ min : <b>0,001 µg/L</b> LQ médiane : <b>0,0075 µg/L</b> LQ max : <b>0,02 µg/L</b> (AQUAREF - eau de surface)	(à des concentrations de 0,005 à 0,050 µg/L - AQUAREF - eau milliQ - k=2) <b>25%</b>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 6468 <sup>[2]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-ECD	Oui	Non
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] NF EN ISO 6468, Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide</p>			



## S34\_Simazine

La simazine est un herbicide de la famille des triazines. Ce composé est interdit en France depuis 2001.

La simazine est préférentiellement présente dans le support eau ( $\log K_{ow} = 2,2$ ).

Dans le cadre du RSDE :

Si  $50 \text{ mg/L} < \text{MES} < 250 \text{ mg/L}$  : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation.

En cas d'échantillons chargés en MES ( $\geq 250 \text{ mg/L}$ ), l'analyse sera faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	122-34-9
Code SANDRE	1263
Point de fusion	225-227°C (décomposition)
Point d'ébullition	226°C
Solubilité dans l'eau	6,2 mg/L à 20°C
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	1 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA	4 µg/L <sup>[1]</sup>
LQ imposée par le RSDE	0,03 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	0,03 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Basse : 13% Médiane : 35% Haute : 50%

Méthodes d'extraction		
NF EN ISO 10695 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide Extraction solide/liquide (non applicable pour les eaux résiduaires)	
Méthodes de détection		
NF EN ISO 10695 <sup>[4]</sup>	GC-NPD GC-MS GC-FPD GC-ECD GC-TSD GC-MS-MS	
Caractéristiques de la méthode de détection		
NF EN ISO 10695 <sup>[4]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure précise</li> <li>Un spectromètre de masse peut se substituer au détecteur azote/phosphore, auquel cas, une seule colonne capillaire est nécessaire</li> <li>Mesure plus sensible et plus sélective en GC-MS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Personnel qualifié nécessaire</li> <li>Echantillons à protéger de la lumière</li> <li>Ne pas utiliser de matières plastiques</li> <li>Interférences des matières en suspension</li> <li>Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> <li>Un minimum de trois extractions est nécessaire pour obtenir des rendements satisfaisants supérieurs à 60 %</li> <li>Les analyses doivent être réalisées sur deux colonnes capillaires de polarité différentes.</li> </ul>	
Gamme	LQ <sup>[5]</sup>	Incertitude
Teneurs en MES inférieures à 0,05 g/L Extraction applicable aux échantillons d'eaux contenant des concentrations $\geq$ 0,05 $\mu$ g/L	<u>Par extraction liquide-liquide :</u> GC-NPD : <b>0,02 <math>\mu</math>g/L</b> GC-TSD : <b>0,02 <math>\mu</math>g/L</b> GC-MS-MS : <b>0,002 <math>\mu</math>g/L</b>	<u>GC-TSD :</u> (à des concentrations de 0,1 à 0,8 $\mu$ g/L - AQUAREF - eau souterraine - k=2) <b>15%</b> (à une concentration de 1,06 $\mu$ g/L- eau résiduaire- k=2) <b>86%</b> <sup>[6]</sup>

Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 10695 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-NPD ou GC-MS ou GC-FPD ou GC-ECD	Oui	Non
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[4] NF EN ISO 10695, Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés - Méthodes par chromatographie en phase gazeuse</p> <p>[5] LQ couramment observées</p> <p>[6] Essais interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau Pesticides et Chlorophénols DRC-04-59505-CHEN-BLe-05.0019, incertitude à k=2</p>			

## S35\_Trifluraline

La trifluraline est un herbicide de la famille chimique des dinitroanilines.

Cette substance est préférentiellement présente dans le support sédiment ( $\log K_{ow} > 5$ ), mais dans le cadre du programme de surveillance elle est également recherchée dans le support eau.

Dans le cadre du RSDE :

Si  $50 \text{ mg/L} < \text{MES} < 250 \text{ mg/L}$  : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation.

En cas d'échantillons chargés en MES ( $\geq 250 \text{ mg/L}$ ), l'analyse sera faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	1582-09-8
Code SANDRE	1289
Point de fusion	49°C
Point d'ébullition	139-140°C à 0,5 kPa
Solubilité dans l'eau	1 mg/L à 27°C
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	0,03 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA	0,9 µg/L <sup>[1]</sup>
LQ imposée par le RSDE	0,03 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	0,03 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Basse : 11% Médiane : 35% Haute : 50%

Méthodes d'extraction		
NF EN ISO 10695 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide Extraction solide/liquide (non applicable aux eaux résiduaires)	
NF EN ISO 6468 <sup>[5]</sup>	Extraction liquide/liquide	
Méthodes de détection		
NF EN ISO 10695 <sup>[4]</sup>	GC-NPD GC-MS GC-FPD GC-ECD GC-TSD GC-MS-MS	
NF EN ISO 6468 <sup>[5]</sup>	GC-ECD	
Caractéristiques de la méthode de détection		
NF EN ISO 10695 <sup>[4]</sup>		
Points forts	Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure plus sensible en GC-ECD</li> <li>Mesure plus sélective par GC-MS ou GC-MS-MS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Personnel qualifié nécessaire</li> <li>Interférences des MES, de la matière organique et des colloïdes</li> <li>Interférences de toute substance dont le temps de rétention est indifférenciable de celui de l'alachlore sauf en GC-MS ou GC-MS-MS</li> <li>Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme	LQ <sup>[6]</sup>	Incertitude
Teneurs en MES inférieures à 0,05 g/L Extraction applicable aux échantillons d'eaux contenant des concentrations $\geq 0,05 \mu\text{g/L}$	GC-MS : <b>0,02 <math>\mu\text{g/L}</math></b> GC-MS-MS : <b>0,03 <math>\mu\text{g/L}</math></b> GC-ECD : <b>0,008 à 0,03 <math>\mu\text{g/L}</math></b> (INERIS - eau de surface)	(à une concentration de 0,63 $\mu\text{g/L}$ - eau résiduaire- k=2) : 116% <sup>[7]</sup>

NF EN ISO 6468 <sup>[5]</sup> <sup>[8]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
• Mesure précise		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences des MES, de la matière organique et des colloïdes</li> <li>• Interférences de toute substance dont le temps de rétention est indifférenciable de celui de l'alachlore</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme		LQ <sup>[6]</sup>	Incertitude
Teneurs en MES jusqu'à 0,05 g/L		<b>0,05 µg/L</b> (INERIS - eau de surface) <b>0,008 à 0,030 µg/L</b> (AQUAREF - eau de surface)	GC-ECD : (à une concentration de 0,020 µg/L - AQUAREF - eau osmosée - k=2) <b>20%</b>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 10695 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-NPD ou GC-MS ou GC-FPD ou GC-ECD	Oui	Non
NF EN ISO 6468 <sup>[5]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-ECD	Oui	Non
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[4] NF EN ISO 10695, Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés - Méthodes par chromatographie en phase gazeuse</p> <p>[5] NF EN ISO 6468, Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide</p> <p>[6] LQ couramment constatées eau de surface</p> <p>[7] Essais interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau Pesticides et Chlorophénols DRC-04-59505-CHEN-BLe-05.0019, incertitude à k=2</p> <p>[8] Bien que la trifluraline ne fasse pas formellement partie du champ d'application de cette norme, cette méthode peut être aisément adaptée et validée</p>			

## S36\_Phtalate de di (2-éthylhexyl) (DEHP)

Le phtalate de di (2-éthylhexyl) ou DEHP est utilisé majoritairement comme plastifiant du polychlorure de vinyle (PVC). Son usage dans certains jouets et articles de puériculture est actuellement interdit en Europe.

La première phase de la campagne RSDE a montré une contamination quasi généralisée des rejets d'eaux industrielles par la substance DEHP.

Ce produit est en effet largement utilisé comme plastifiant dans divers produits plastiques. Il faut donc veiller à éviter toute contamination et vérifier l'absence de contamination liée à l'utilisation de gants en plastique, à l'air du laboratoire, aux raccords de seringues, septa de l'injecteur ou des septa des flacons d'échantillonnage etc.

Du fait de cette utilisation très diffuse, aucune activité industrielle ne peut clairement être identifiée par rapport aux autres comme émettrice de cette substance. Il est donc inutile d'imposer à toutes les ICPE de mesurer leurs émissions de DEHP puisque l'immense majorité des ICPE ne disposeront pas de moyens d'action spécifiques leur permettant de réduire leurs émissions de cette substance.

Le DEHP, qui devrait donc figurer dans toutes les listes, ne sera pas traité par la surveillance dans les rejets mais par une action en amont sur l'identification des sources de ce polluant.

Cette substance est préférentiellement présente dans le support sédiment ( $\log K_{ow} > 5$ ), mais seule la NQE dans l'eau est définie.

Si  $50 \text{ mg/L} < \text{MES} < 250 \text{ mg/L}$  : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation.

En cas d'échantillons chargés en MES ( $\geq 250 \text{ mg/L}$ ), l'analyse sera faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	117-81-7
Code SANDRE	6616
Point de fusion	-55°C
Point d'ébullition	385°C
Solubilité dans l'eau	0,003 mg/L à 20°C
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	1,3 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA	
LQ imposée par le RSDE	aucune car substance non recherchée, LQ agrément 1 µg/L
LQ médiane de la profession	
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession	

Méthodes d'extraction	
NF EN ISO 18856 <sup>[2]</sup>	Extraction sur phase solide (SPE)
NF EN ISO 6468 <sup>[3]</sup>	Extraction liquide/liquide
Méthode de détection	
NF EN ISO 18856 <sup>[2]</sup>	GC-MS
Caractéristiques des méthodes	
NF EN ISO 18856	
Points forts	Points sensibles
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure précise</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Ne pas utiliser de matériaux plastiques (gants inclus)</li> <li>• Les matériaux adsorbants disponibles dans le commerce peuvent présenter des différences de qualité et de sélectivité</li> <li>• Contamination croisée avec l'air du laboratoire</li> <li>• Utilisation de septa qui ne sont pas susceptibles de contaminer le système</li> <li>• Vérifier impérativement l'absence d'interférences par exemple par injection sur deux colonnes de polarité différente</li> <li>• L'utilisation de l'extraction sur phase solide (SPE) est fortement déconseillée car le rendement d'extraction de cette technique vis-à-vis des substances adsorbées sur les matières en suspension est insuffisant</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants en utilisant l'extraction liquide/liquide</li> <li>• Difficulté à atteindre la valeur du blanc indiquée par la norme (0.080µg/L)</li> <li>• Eaux chargées en MES, MO : purification des extraits avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> </ul>



Gamme		LQ <sup>[4]</sup>	Incertitude <sup>[4]</sup>
0,02 à 0,150 µg/L		<p><u>pour des eaux naturelles</u> :</p> <p>. 0,1 à 1 (par extraction liquide / solide selon la norme NF EN ISO 18856)</p> <p>. 0,1 à 0,5 (par extraction liquide / liquide selon la norme NF EN ISO 6468)</p>	<p>(à une concentration de 2,90µg/L - eau résiduaire sortie de station d'épuration)</p> <p><b>120%</b></p>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Evaluation
NF EN ISO 18856 <sup>[2]</sup>	Extraction sur phase solide (SPE) / GC-MS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur les matières en suspension)
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] NF EN ISO 6468, Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide</p> <p>[3] NF EN ISO 18856, Dosage de certains phtalates par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse</p> <p>[4] Essai interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau - Phtalates - DRC-09-95687-06768B, incertitude à k=2</p>			

## S37\_Polychlorobiphényl 153 (PCB 153)

En France, l'usage des PCB est soit interdit soit toléré dans certains systèmes clos permettant leur récupération. Ils sont rencontrés principalement comme isolants électriques dans les transformateurs et les condensateurs électriques industriels ou dans les fluides hydrauliques.

Le secteur de la chimie, l'industrie pétrolière et agroalimentaire sont susceptibles d'émettre des polychlorobiphényles.

Cette substance est préférentiellement présente dans le support sédiment ( $\log K_{ow} > 5$ ), mais seule la NQE dans l'eau est définie.

Dans le cadre du RSDE :

Si  $50 \text{ mg/L} < \text{MES} < 250 \text{ mg/L}$  : réaliser 3 extractions liquide/liquide successives au minimum sur l'échantillon brut sans séparation. En cas d'échantillons chargés en MES ( $\geq 250 \text{ mg/L}$ ), l'analyse sera faite séparément sur la phase dissoute et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	35065-27-1
Code SANDRE	1245
Point de fusion	
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	$9,50 \cdot 10^{-4} \text{ mg/L}$ à $24^\circ\text{C}$
Caractéristique mesurée	$\mu\text{g/L}$
NQE-Moy	
NQE-CMA	
LQ imposée par le RSDE	$0,01 \mu\text{g/L}$ <sup>[1]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[2]</sup>	$0,01 \mu\text{g/L}$
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[2]</sup>	Basse : 14% Médiane : 29,5% Haute : 50%

Méthode d'extraction			
NF EN ISO 6468 <sup>[3]</sup>		Extraction liquide/liquide	
Méthode de détection			
NF EN ISO 6468 <sup>[3]</sup>		GC-ECD	
Caractéristiques de la méthode de détection			
NF EN ISO 6468 <sup>[3]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
• Mesure précise		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Personnel qualifié nécessaire</li> <li>• Interférences des MES, de la matière organique et des colloïdes</li> <li>• Interférences de toute substance dont le temps de rétention est indifférenciable de celui du PCB 153</li> <li>• Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> </ul>	
Gamme		LQ	Incertitude [4]
10 à 1000 ng/L Teneurs en MES inférieures à 2g/L			à une concentration de 100 à 900 ng/L - eau résiduaire- k=2) <b>70%</b>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
NF EN ISO 6468 <sup>[3]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-ECD	Oui	Non
<p>[1] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[2] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[3] NF EN ISO 6468, Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes -Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide</p> <p>[4] Incertitude de la profession, issue des essais interlaboratoires AGLAE 2007 (k=2) , matrice eaux résiduaires</p>			

## S38\_Chloroalcanes (C10-C13)

Les chloroalcanes C10-C13 sont une substance dangereuse prioritaire selon la DCE. Ils sont plus couramment appelés paraffines chlorées à chaîne courte (PCCC). Ils sont essentiellement utilisés comme additifs lors de l'usinage du métal, plastifiants et retardateurs de flamme dans des peintures et revêtements et retardateurs de flamme dans des caoutchoucs.

Du fait de leur caractère hydrophobe, les chloroalcanes sont préférentiellement présents dans les sédiments ( $\log K_{ow} > 4$ ), mais dans le cadre du programme de surveillance ils sont recherchés dans l'eau car la NQE est fixée dans l'eau (substance de l'état chimique).

Dans le cadre du RSDE :

Considérant l'absence de méthode normalisée pour l'analyse des chloroalcanes dans les eaux, ces substances ne figurent pas dans les listes sectorielles compte tenu de l'impossibilité en l'état actuel des connaissances d'exploiter de manière fiable les résultats qui pourraient être obtenus par mesure dans les eaux. Néanmoins, cette substance est encore utilisée en France dans l'usinage du métal comme huile de coupe, comme plastifiant et retardateur de flamme dans des peintures, des revêtements et du caoutchouc, comme solution de trempage dans l'industrie du cuir, dans des mastics, et comme agent imprégnant dans l'industrie du textile.

Il est donc demandé pour les sites de ces secteurs qui n'auraient pas pu justifier de l'impossibilité de rejet de cette substance, d'évaluer de manière **qualitative** les émissions de cette substance (par exemple par le biais de bilan matière) afin de déclarer ces émissions sous GERP.

La norme ISO12010 (mars 2012) vient de paraître. C'est cette méthode qu'il faut mettre en oeuvre lors de la recherche des chloroalcanes. Cette méthode s'affranchit des interférences par l'utilisation d'un mélange d'étalons combinant des longueurs de chaînes et des taux de chloration connus, conduisant à l'élaboration de fonctions d'étalonnage multi variées.

### Propriétés physico-chimiques

Numéro CAS	85535-84-8
Code SANDRE	1955
Point de fusion	-30°C
Point d'ébullition	
Solubilité dans l'eau	0,15-0,47 mg/L (mélange à 59% de chlore) à 20°C
Caractéristique mesurée	µg/L
NQE-Moy	0,4 µg/L <sup>[1]</sup>
NQE-CMA	1,4 µg/L <sup>[1]</sup>
LQ imposée par le RSDE	10 µg/L <sup>[2]</sup>
LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	10 µg/L
Incertitude obtenue au niveau de la LQ médiane de la profession <sup>[3]</sup>	Basse : 40% Médiane : 45% Haute : 45%

Méthode d'extraction			
ISO 12010 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide		
Méthode de détection			
ISO 12010 <sup>[4]</sup>	GC-MS		
Caractéristiques des méthodes			
ISO 12010 <sup>[4]</sup>			
Points forts		Points sensibles	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure précise, s'affranchissant des interférences par l'utilisation d'un mélange d'étalons combinant des longueurs de chaînes et des taux de chloration connus, conduisant à l'élaboration de fonctions d'étalonnage multi variées.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Personnel très qualifié</li> <li>Prendre les mesures adéquates pour protéger les échantillons et les extraits de la lumière au cours des opérations de laboratoire et pendant le stockage.</li> <li>Interférences possibles de l'Aroclor 1262 et l'Aroclor 1242 (teneur supérieure à 0,5 µg/L), de l'Aroclor 1221, de l'Halowax 1014 et de l'Halowax 1051 (teneur supérieure à 1 µg/L), du Campheclor, du MCCP 42 %, du MCCP 52% et du MCCP 57% (teneur supérieure à 0,2 µg/L)</li> <li>Contamination possible des échantillons par l'utilisation des solvants</li> <li>Exploitation des données complexe (modèle non habituel), nécessitant un temps d'adaptation et de formation (fonction d'étalonnage multi variées)</li> </ul>	
Gamme		LQ <sup>[5]</sup>	Incertitude <sup>[5]</sup>
0,1 à 10 µg/L		0,1 µg/L (eau de source)	(à une concentration de 0,1 µg/L - eau de source - k=2) <b>60%</b>
Applicabilité			
Normes	Techniques	Applicable aux effluents industriels	Données de fidélité sur des eaux résiduaires
ISO 12010 <sup>[4]</sup>	Extraction liquide/liquide / GC-MS	Oui	Oui, mais aucune information sur la matrice eau résiduaire testée (pas de données sur la teneur en matières en suspension)
<p>[1] Selon la directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE</p> <p>[2] Selon la Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement(ICPE) soumises à autorisation</p> <p>[3] Extraction des données RSDE de novembre 2011 sur les 5 sous-secteurs d'activités liés au domaine des déchets</p> <p>[4] ISO 12010, Détermination des alcanes polychlorés à chaîne courte (SCCP) dans l'eau - Méthode par chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) avec ionisation chimique négative (ICN)</p> <p>[5] Fiche MA8-SCCP Chloroalcanes à chaîne courte Méthode d'analyse dans les eaux douces et souterraines phase dissoute accessible sous <a href="http://www.aquaref.fr/system/files/Fiche_MA8-SCCP-modele_24-02-2009_OAg.pdf">http://www.aquaref.fr/system/files/Fiche_MA8-SCCP-modele_24-02-2009_OAg.pdf</a></p>			