

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

**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

**REVIEW ON MEASUREMENT METHODS RELATED TO
POLLUTANTS EMITTED TO THE ATMOSPHERE OR IN WATERS**

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

© RECORD, 2013

RESUME

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 poursuivis 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 : O₂, CO₂, CO, NO_x, SO₂, COVT, HCl, HF, Hg, N₂O, NH₃, poussières (TSP), HAP, PCDD/PCDF, COV spécifiques, composés soufrés réduits.

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

SUMMARY

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: O₂, CO₂, CO, NO_x, SO₂, TVOC, HCl, HF, Hg, N₂O, NH₃, 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

Synthèse

Les besoins en métrologie des exploitants

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.

L'étude au § 6.1.3 (polluants rejetés à l'atmosphère) et au § 7.2.2 (polluants rejetés dans les eaux) de cet ouvrage rappelle l'extrême importance de disposer de sections de mesurage adaptées et accessibles de façon à obtenir des mesures représentatives dans l'espace.

Si on conjugue le besoin de l'exploitant de disposer de mesures instantanées où apparaissent les pics de concentration afin d'assurer un fonctionnement optimal de l'installation et celui de disposer d'une bonne représentativité temporelle sur des périodes qui excèdent la journée pour des exigences réglementaires, alors les méthodes de mesurage automatiques permettant une couverture temporelle uniforme, s'imposeront. On n'aura recours aux méthodes manuelles que dans le cas où les techniques automatiques n'existent pas pour les composés visés ou lorsqu'elles disposent de limites de quantification trop faibles. La plupart des méthodes manuelles permettent en effet la quantification des composés en accumulant ceux-ci sur divers supports (filtre, barboteurs, cartouche avec adsorbant).

Contenu de l'étude

Le livrable de cette étude se présente sous la forme d'un ouvrage en deux parties :

- 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.

Bien qu'elles ne soient pas mises en œuvre par les exploitants, nous abordons néanmoins la description des méthodes de référence de façon à ce que leurs performances puissent être comparées aux méthodes d'autosurveillance. Leur utilisation lors des contrôles réglementaires ou pour l'étalonnage des systèmes de mesurage automatique pour l'autosurveillance est généralement très limitée dans le temps. La représentativité temporelle des mesures n'est assurée que pour la durée de la campagne de mesurage et n'a pas la prétention de donner une photographie du fonctionnement de l'installation, même à court terme.

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. L'approche par budget d'incertitude a pour avantage de faire apparaître les contributions de chaque caractéristique de performance et/ou de facteurs d'influence à l'incertitude globale ce qui conduit l'utilisateur quand cela est possible à limiter le domaine de variation des facteurs d'influence ou à contrôler plus fréquemment les caractéristiques critiques pour la qualité du mesurage. L'approche par

Summary

The needs in metrology of operators

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.

Paragraphs 6.1.3 (pollutants emitted to the atmosphere) and 7.2.2 (pollutants emitted in the water) of this review reminds the extreme importance of relevant and accessible measurement sections to obtain representative measurements in space.

If one combines the need for the operator to have instantaneous measurements showing peak concentrations to ensure, for regulatory requirements, an optimal functioning of the facility and to have a good time representativeness for periods that exceed the day, then the automatic measurement methods, able to reach a uniform temporal coverage, will be necessary. Manual methods will be limited to the case where automatic techniques do not exist for the target compounds or when they have too low quantification limits. Most of the manual methods allow quantification of compounds by accumulating them on various media: filter, bubblers, cartridge with adsorbent.

Content of the review

The deliverable of this review comes in the form of two parts:

- *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.

Although they are not implemented by the operators, this review nevertheless tackles the description of reference methods in a way that their performance could be compared to the methods used for self-monitoring. Their use for regulatory controls or for the calibration of automatic measurement systems for self-monitoring is generally very limited in time. Temporal representativeness of such measurements is provided only for the duration of the measurement campaign and does not pretend to present a representative picture of the functioning of the system, even in the short term.

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. The uncertainty budget approach has the advantage to show the contributions of each performance characteristic and/or influence factors to the overall uncertainty leading the user when it is possible to limit the range of factors of influence or more frequently control the critical characteristics for the quality of the measurement. The uncertainty budget approach does however show the influence of the operator on the result of measurement factor. The

budget d'incertitude ne fait en revanche pas apparaître l'influence du facteur opérateur sur le résultat de mesurage. L'approche interlaboratoires, permet de déterminer les variabilités intralaboratoire et interlaboratoires à partir desquelles il est possible d'estimer l'incertitude globale de mesure.

Autant il sera facile d'attribuer une valeur d'incertitude aux mesures moyennes obtenues à court, moyen et long termes dans le cas de méthodes automatiques assurant un suivi en continu, autant il sera impossible d'estimer le niveau de confiance des concentrations ou flux déterminés sur des périodes de temps conséquentes lorsque ceux-ci font appel à des prélèvements manuels (cf. § 8) pas suffisamment représentatif temporellement pour prétendre leur associer un intervalle de confiance.

Le chapitre 8 décrit en outre le processus de certification des méthodes de mesurage automatiques. Quel que soit l'objectif des mesurages poursuivis et quel que soit l'opérateur, le recours à des matériels certifiés est une réelle garantie d'obtention de résultats de qualité.

- 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 les polluants rejetés dans l'atmosphère, 16 fiches techniques ont été réalisées. Elles concernent les composés suivants : O₂, CO₂, CO, NO_x, SO₂, COVT, HCl, HF, Hg, N₂O, NH₃, poussières (TSP), HAP, PCDD/PCDF, COV spécifiques, composés soufrés réduits.

Chaque fiche « polluant rejeté à l'atmosphère » 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

intercomparison approach leads to determine intra-laboratory and inter-laboratory variability from which it is possible to estimate the overall uncertainty of measurement.

If it is easy to assign a value of uncertainty in the average measurements for short, medium and long term in the case of automatic methods ensuring ongoing monitoring. On the contrary, it is impossible to estimate the confidence level of concentrations or flows determined over long periods of time when they rely on manual samples (cf. § 8) not sufficiently representative temporally to associate them a confidence interval.

Chapter 8 also describes the process of certification of automatic measurement methods. Whatever the objective measurements and whatever the operator is, the use of certified methods is a real guarantee of the quality of results.

- *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: O₂, CO₂, CO, NO_x, SO₂, TVOC, HCl, HF, Hg, N₂O, NH₃, dust (TSP), PAH, PCDD/PCDF, VOC compounds, reduced sulfur.

Each technical sheet for pollutant emitted to the atmosphere includes:

- *A part relating to the physico-chemical properties of the pollutant and the value of the daily emission limit.
This part will allow the user to know what type of sampling and gas conditioning line it must put in place upstream of the analyser.*
- *A part relating to the methods which includes:*
 - *A rating of each method with respect to the three main criteria following performance (5-star match the maximum score on the test)*
 - *Maturity :*
Method, well spread and handled with adequate performance (response time, maintenance, sensitivity, drift...)
 - *Self-monitoring:*
Ability to measure emissions in real-time and continuously and therefore to carry out the monitoring and control of process on the one hand and be able to quantify the emissions throughout the year on the other hand, in a representative manner
 - *Uncertainty: the quality of the measurement on the whole range of measurement*
 - *The principles of measurement and their strengths and sensitive,*
 - *The existing devices on the market that have been certified and can be found on the web site of the MCERTS. Data on existing devices include the measuring range, the measurement uncertainty calculated at the daily VLE level and when it is available the limit of quantification ** (LQ). When there is a reference method, it has been described and wherever possible have provided information on the uncertainty estimated by an uncertainty budget and those provided by the implementation of the method in intercomparison campaigns.*

un budget d'incertitude et celles fournis par la mise en œuvre de la méthode lors d'essais interlaboratoires.

Pour les fiches concernant les polluants rejetés dans l'eau, deux types de fiches ont été élaborées :

- Des fiches pour les paramètres indiciaires : 16 paramètres sont concernés. Il s'agit : pH, conductivité, COT, DCO, DBO, MES, Turbidité, indice phénol, hydrocarbures totaux, cyanures totaux, cyanures libres, AOX, chrome VI, azote global, phosphore total et fluorures.
- Des fiches pour les substances (micropolluants) : 38 substances ou famille de substances sont concernées. Il s'agit : alkylphénols, BTEX, chlorobenzènes, chlorophénols, COHV, BDE, HAP, métaux, organométalliques, pesticides, phtalates, PCB et chloroalcanes.

Chaque fiche « paramètre indiciaire » comprend :

- Une partie relative aux propriétés physico-chimiques du polluant qui mentionne également la valeur limite d'émission journalière.
- Une partie concernant les méthodes utilisables qui comprend :
 - Les principes de mesurage ainsi que leurs points forts et sensibles,
 - Pour chaque principe, leur applicabilité en fonction de la technique d'échantillonnage (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. 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.
 - 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 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,
 - Incertitude : la qualité du mesurage sur tout le domaine de mesure.

Chaque fiche « substance » comprend :

- Une partie relative aux propriétés physico-chimiques de la substance qui mentionne également la norme de qualité environnementale, les limites de quantification à atteindre, les incertitudes de la profession etc.
- Une partie concernant les méthodes utilisables qui comprend les principes de mesurage, leurs points forts et sensibles, la gamme de mesure ainsi que les limites de quantification, les incertitudes analytiques et l'applicabilité aux eaux de rejets.

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.*

Each "parameter index" sheet includes:

- *A part relating to the physico-chemical properties of the pollutant that also refers to the value of the daily emission limit.*
- *A part relating to the methods which includes:*
 - *The principles of measurement and their strengths and sensitive,*
 - *For each principle their applicability depending on the sampling technique (in situ for a direct measurement in the aqueous effluent with extractive sampling and in line analysis with extractive sampling and laboratory analysis).*
 - *The main suppliers. An example of an apparatus for each principle has been selected. The choice was made according to the fact to explore a range of providers the broadest possible and according to the available information. For each example, information (strengths, spots, width of the measuring range, the manufacturer's technical specifications and if applicable, the LoQ and LOD)*
 - *Notation of each method with respect to the three main criteria following performance (5-star match the maximum score on the test):*
 - *Maturity : Method, well spread and handled with adequate performance (response time, maintenance, sensitivity, drift...)*
 - *Self-monitoring: Ability to measure emissions in real-time and continuously and therefore to carry out the monitoring and control of process on the one hand and be able to quantify the emissions throughout the year on the other hand, in a representative manner*
 - *Uncertainty: the quality of the measurement on the whole range of measurement*

Each "substance" includes:

- *A part relating to the physico-chemical properties of the substance which also mentions the environmental quality standard, the limits of quantification to reach, the uncertainties of the profession, etc.*
- *A part relating to the methods which includes the principles of measurement, their strong and sensitive points, the range and the limits of quantification, analytical uncertainties and applicability to wastewater releases.*

Conclusion and prospects

Measurement of concentrations and flows of pollutants is an important tool to be able to totally understand how a plant works and how it can be managed and the main source of information for the characterization of its emissions.

Conclusions et perspectives

Le mesurage des concentrations et des flux de polluants 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 GEREPRTR et permettant une évaluation robuste des risques sanitaires induits par l'installation, existent pour la plupart des polluants classiques émis à l'atmosphère et se développent pour les polluants indiciaires dans les effluents liquides.

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.

Concernant les polluants émis à l'atmosphère :

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 SO₂ 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 particulaires.
- 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

Today, the metrological tools to make data reliable and representative of how a facility works in order to meet the requirements of different reporting systems such as the GEREPRTR register and to reach a robust assessment of the health risks associated with the facility, exist for most conventional pollutants emitted to the atmosphere and develop for pollutants in the effluent liquid.

However the regulation arsenal has expanded considerably in recent years with the enforcement of implementation of best available techniques laid down in the directive on the prevention and control of pollution (IPPC directive), the "Plan National Santé Environnement" (PNSE), European or international commitments leading to further reductions of pollutant national flows. It appears several new issues:

For pollutants emitted to the atmosphere:

- *Emission limit values are revised downward and are closer to quantification limits of methods commonly used, which lead to a too low quality of the results collected (high uncertainty of measurement) and the need to move to other more effective measurement techniques.*
- *Concerning standard reference methods (SRMs), chosen conventionally by the European CEN experts, the minimum ratio of 10, laid down by the Decree of March 11, 2010 between the emission limit value and the Quantification Limit of the method, is not always easily respected for manual methods. His respect for manual methods required to extend the duration of the measurements and to adopt high-performance analytical techniques (ICP/MS for the analysis of metals, HRCG/MSM for dioxins, etc.), which is already taken into account by normative changes (cf. NF EN 14385 and NF EN 1948). Other methods like the measurement of dust (TSP) or fluorides (HF) struggle to achieve this objective. A trend in the standardization European field is now to give the priority to automatic methods because they can reach lower measurement uncertainties than for manual methods (we are in this period of transition for compounds such as SO₂ and HCl). However, when a pollutant is both present in the particulate and gaseous form, the problem is to find a technique which, is able to integrate a representative part of the sampling section and also has a sufficient low LQ. Optical techniques would be a possibility if their measurement results were not affected by the morphology of the particles. Tunable diode laser techniques that are promising for their very high specificity, their very low limit of quantification and low uncertainty do not cover the field of particulate pollutants.*
- *Concerning automated measurement systems used for self-monitoring measurements (AMS) significant developments were conducted during the last ten years using new multigas techniques (IR - GFC and FTIR) that ensure a solid and reliable management of emissions owing to certification (NF EN 15267) provisions and the QA/QC NF EN 14181 provisions. Significant progress has been made in the control of uncertainty in measurement of gaseous compounds. For AMS characterizing particulate matter (TSP) techniques improvements are poor. The user's choice will be that which suits its site configuration (diameter of the duct, content of water vapour and concentration level; see 6.4.3.1 and table 15). It is not excluded in a close future that regulations require the measurement of fine particles or of the species likely to generate*

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).

Concernant les polluants dans les effluents liquides :

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.
- une augmentation du nombre de polluants à mesurer suite à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets

secondary organic aerosols contributing to the formation of PM 2.5 in ambient air and in exceedance of the European target values. Many emerging successful techniques, described in this document have been used to determine various industries emission factors.

- *Increase in the number of pollutants to be measured, pollutants present in very low amounts but associated to major health risks even with low-dose or having major impacts on global warming (greenhouse gases, particles and black carbon).*
- *Need to evaluate fugitive emissions (see RECORD studies on the subject).*

The quality of measurements is closely related to:

- *the measurement section which should allow a representative measurement of flue gases for the determination of concentration and volume flow,*
- *the sampling strategy which is expected to obtain representative measurements, i.e. taking into account: the variability of the release time, the degree of homogeneity of the spatial distribution of the measurand in the duct.*

Automated measurements giving instant and continuous results and allowing averages on kind of time period, to the extent where they exist and are appropriate, will be facilitated. This type of measurement allows:

- *to study and to optimize the parameters affecting the industrial process,*
- *to achieve an optimum temporal representativeness of the emissions of the facility and to easily realize summing of flows in time.*

When an automatic analysis for the considered pollutant technique exists, the uncertainty of measurement is often lower than that obtained with a manual method. The validation of these techniques by an independent body such a certification body is a major step in the mastery of automatic techniques. Some techniques are not sensitive enough to ensure the quantification of traces and a cumulative measurement by manual method will be more suitable (example: measurement of specific organic compounds).

For pollutants emitted into the aquatic environment:

- *Emission limit values are revised downward, which lead to a too low quality of the results collected (high uncertainty of measurement) and the need to move to other more effective measurement techniques.*
- *Increase in the number of pollutants to be measured, following the national research and reducing discharges to water (RSDE). These new pollutants whose concentration levels in discharges are very low but associated to major health risks even with low-dose or having major impacts on the aquatic environment.*

Depending on the type of pollutant searched, methods of measurement identified will be different:

- *Parameters are preferably characterized by methods of continuous measurement or methods of extractive online measurement. However, the online measurement tools should be studied to demonstrate their effectiveness to meet regulatory requirements and be recalibrated regularly compared to reference methods of measurement. Now, some analyzers are*

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 qui précise que les opérations d'échantillonnage devront être réalisées sous accréditation 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.

Limites de l'étude

Cet ouvrage ne traite que des émissions canalisées, un autre ouvrage traitant des émissions diffuses ayant été récemment élaboré pour l'association RECORD (réf. 08-0137/1A).

Cet ouvrage ne traite pas du mesurage de vitesse, de débit des effluents, de pression et de température. Ces mesures sont importantes puisqu'elles servent à la détermination des flux de polluants ou ont un lien très fort avec les autres paramètres. Les différents points pourront faire l'objet d'un prochain ouvrage.

MCERTS certified for parameters: conductivity, pH, turbidity.

- *For substances, methods of online measurement are practically nonexistent or unproven metrologically. Methods are manual measurements requiring special precautions to avoid degradation of the effluent during the sampling operations and transport to the laboratory.*

Developments are expected in the coming years:

- *Order of 27 October 2011 which specifies that sampling operations must be accredited to perform inspections under the water police or police installations classified for the environment, and to make the results analysis of the parameter condition of accreditation*
- *Work undertaken at European level on the verification of the metrological devices. These works are to produce in the near future the following standards:*
 - *EN 16479-1: Water quality - Performance requirements and compliance procedures for monitoring equipment Water-Part 1: Automatic samplers for water and wastewater*
 - *EN 16479-2: Water quality - Performance requirements and compliance procedures for monitoring equipment Water-Part 2: Online Analyzers*
 - *EN 16479-3: Water quality - Performance requirements and compliance procedures for monitoring equipment Water-Part 3: Portable analyzers*

These changes will improve the reliability of data and to facilitate operators in the selection of analyzers.

Limitations of the survey

This work deals only with emission in ducts, another dealing with work of fugitive emissions was recently developed for the RECORD association (réf. 08-0137/1A).

This work does not consider measurements of the speed, flow, pressure and temperature of the effluent. These measures are important because they are used in the determination of the flows of pollutants or have a strong link with the other parameters. These points may be a future work.

¹ 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