

Méthode	Version	Date d'entrée en vigueur
A-I-3	2	10/12/2023
<b>Emissions atmosphériques : les techniques de prélèvement et d'analyse des gaz majeurs</b>		

## **1 Objet**

Cette fiche décrit les techniques de prélèvement et d'analyse des gaz majeurs dans le domaine des émissions atmosphériques. Elle traite des principales techniques extractives utilisées par les laboratoires pour la réalisation de contrôles ponctuels.

## **2 Domaine d'application**

Ceci s'applique aux installations industrielles dont les émissions sont canalisées dans un conduit. Elle ne s'applique pas aux émissions diffuses non canalisées, aux installations de ventilation, de climatisation et aux salles blanches.

## **3 Introduction**

On considère comme gaz majeurs dans le domaine des émissions atmosphériques l'O<sub>2</sub>, le CO<sub>2</sub>, le CO, le SO<sub>2</sub>, les NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) et les COT (composés organiques volatils totaux).

Ces gaz sont ceux qui sont le plus souvent soumis à autorisation.

Leur concentration peut être déterminée en continu au moyen d'analyseurs in-situ ou extractifs.

La cellule de mesure des analyseurs in-situ est placée dans le conduit. Ils mesurent directement la concentration en gaz dans le conduit. Ils sont utilisés pour les mesures de l'autocontrôle mais pas par les laboratoires agréés qui réalisent des prélèvements ponctuels.

Les analyseurs extractifs sont placés à l'extérieur du conduit et nécessite une préparation du gaz avant l'analyse. Les laboratoires agréés/accrédités ne peuvent utiliser que des analyseurs extractifs. Ceux-ci sont également utilisés pour l'autocontrôle.

Il est à noter que la concentration en azote n'est jamais mesurée, elle est calculée par différence.

## **4 Conditionnement de l'échantillon**

Avant de passer dans la cellule de mesure de l'analyseur extractif, l'échantillon de fumée doit être conditionné afin d'éviter des pertes et/ou des interférences de mesures. Les particules et l'eau (sauf pour les analyseurs à chaud) présentes dans les fumées doivent être éliminées Ceci n'est pas le cas pour les analyseurs in-situ.

## **4.1 Les particules**

Il est indispensable d'éliminer les poussières présentes dans les fumées avant d'injecter celles-ci dans un analyseur extractif afin d'éviter une contamination de la cellule de mesure.

Un filtre doit être placé en tête de sonde ou directement après la sonde afin de limiter au maximum la partie du train de prélèvement non filtrée. Ce filtre ne doit pas réagir avec les composants des fumées et doit être maintenu à une température supérieure au point de rosée. Si le filtre n'est pas chauffé à une température suffisante, de l'eau va se condenser sur le filtre et le colmater. A plus long terme, une "boue" va se former avec les poussières sur le filtre et va également colmater celui-ci. Cette accumulation d'eau et de boue va, de plus, adsorber une partie des composés des fumées et entraîner une erreur de mesure.

On rencontre principalement 2 configurations suivant que le filtre soit dans la cheminée ou à l'extérieur de celle-ci.

### **4.1.1 Filtre externe**

Si le filtre est situé à l'extérieur du conduit, il doit être chauffé à une température supérieure au point de rosée des fumées. Les filtres chauffés que l'on rencontre dans le commerce sont en général réglés à une température de minimum 180 °C afin de toujours se situer largement au-dessus du point de rosée.

### **4.1.2 Filtre interne**

Le filtre peut être placé en tête de sonde directement dans la cheminée. On considère alors qu'il est à la même température que les fumées et qu'il n'est pas nécessaire de le chauffer. Il doit toutefois être chauffé s'il est utilisé dans des conduits où les fumées sont saturées en eau. Cela est notamment le cas à la sortie de laveur ou de sécheur.

## **4.2 La vapeur d'eau**

Il existe deux types d'analyseurs en continu de type extractif : les analyseurs "à chaud" et les analyseurs "à froid".

### **4.2.1 Analyseurs à chaud**

Dans ces analyseurs, les fumées sont maintenues à une température supérieure au point de rosée. L'ensemble de la chaîne d'analyse après le filtre, (ligne de transport, pompe, détecteur) est maintenu à haute température (par exemple 180 °C).

L'ensemble de la ligne de prélèvement doit être conçu de manière à éviter tous les points froids qui pourraient amener une condensation et une perte d'analyte. Cela est particulièrement vrai au niveau des jonctions entre les différentes parties (filtre ↔ ligne chauffante ↔ pompe ↔ analyseur).

Un exemple de ceux-ci est l'analyseur équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) qui mesure la concentration en hydrocarbures totaux.



## 4.2.2 Analyseurs à froid

Dans ce type d'analyseur, le détecteur est maintenu à basse température (par exemple 40 °C). Cela permet de s'affranchir des variations de température ambiante. Cette température est cependant trop faible pour éviter la condensation dans l'analyseur et ce type d'appareillage doit être précédé d'un système qui va abaisser le point de rosée.

En amont de ce système, il faut éviter tous les points froids qui pourraient amener une condensation et une perte d'analyte.

La diminution du point de rosée consiste principalement à éliminer l'eau présente dans les fumées.

### 4.2.2.1 Les refroidisseurs

Les refroidisseurs sont de loin les systèmes les plus utilisés pour diminuer le point de rosée des échantillons de fumées.

Le refroidissement est assuré par un compresseur ou par système basé sur l'effet Peltier. La forme de l'échangeur est conçue de manière à limiter au maximum le contact entre les fumées et l'eau condensée et donc à éviter au maximum la dissolution des analytes (surtout NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>) dans le condensat. Ils maintiennent un point de rosée de l'ordre de 4 °C, et l'on peut donc considérer que le gaz sortant de ces refroidisseurs est "sec". L'humidité résiduelle est inférieure à 1 % dans ce cas.

L'efficacité de ces refroidisseurs est assurée pour autant que la pompe prélevant l'échantillon soit située après celui-ci afin que le gaz dans le refroidisseur soit en dépression.

Certain fabricant propose une injection d'acide phosphorique à l'entrée du refroidisseur afin d'accroître l'acidité de l'eau condensée et d'éviter la mise en solution du NO<sub>2</sub> et du SO<sub>2</sub>.

### 4.2.2.2 La perméation

La perméation est basée sur le principe du transport sélectif (osmose) de l'eau à travers une membrane en polymère (Nafion®). La membrane est perméable à l'eau mais imperméable aux autres composés des fumées. Ce système est constitué de 2 tubes insérés l'un dans l'autre : le gaz humide circule dans le tube intérieur et de l'air sec circule à contre-courant dans le tube extérieur. Les molécules d'eau traversent la membrane depuis les fumées humides qui sont progressivement séchées vers l'air sec qui se charge d'eau.

Les désavantages de cette technique sont sa faible capacité et la diminution de l'efficacité d'échange due au vieillissement et à l'encrassement de la membrane.

### 4.2.2.3 La dilution

En réalité, la technique de dilution n'élimine pas l'eau mais la dilution du gaz par de l'azote ou de l'air sec garantit qu'il n'y aura pas de condensation à température ambiante dans l'analyseur. Cette technique n'est utilisée que pour des analyses en continu et on applique en général des facteurs de dilution de 10 à 100 fois.

Cette technique présente l'avantage de ne contaminer que très faiblement les analyseurs. Cependant elle n'est pas applicable pour tous les analytes en raison du manque de sensibilité pour certains d'entre eux. Les concentrations en oxygène (si on utilise l'air sec comme gaz de dilution) et en eau doivent également être déterminées par une autre méthode.

Le facteur de dilution reste cependant le point crucial. Il doit être connu et maintenu constant pendant toute la durée des essais.

#### 4.2.2.4 Remarque

Les techniques des refroidisseurs et de la perméation peuvent être combinées afin d'obtenir un séchage plus efficace des fumées

## **5 La validation des analyseurs**

Les normes d'analyses à l'émission imposent la réalisation d'une série de contrôles des analyseurs. Deux types de contrôles doivent être réalisés :

- les tests de validation à réaliser à la réception d'un nouvel analyseur et/ou une fois par an. Ces tests sont réalisés au laboratoire.
- les tests à réaliser lors de chaque prélèvement sur site.

### **5.1 Les tests au laboratoire**

Avant toute utilisation d'un analyseur une série de paramètres doivent être contrôlés au moins une fois afin de s'assurer de la fiabilité de celui-ci.

Parmi les principaux paramètres, on peut citer :

- Les interférents
- Les dérives de zéro et de span
- Le temps de réponse
- La répétabilité
- La linéarité qui, elle, doit être contrôlée annuellement

Ces tests doivent être recommencés sur un analyseur après une réparation telle que le changement de la cellule de mesure.

D'autres paramètres sont cités par les normes mais ceux-ci sont plus difficiles à contrôler

- L'influence de la pression atmosphérique et de la température ambiante
- L'influence de la tension électrique d'alimentation
- Les vibrations

### **5.2 Les tests sur le terrain**

#### **5.2.1 L'étalonnage**

Lors de chaque essai, les valeurs du zéro et du fond d'échelle (span) doivent être vérifiées à l'aide de gaz de référence certifiés. Ces vérifications doivent se faire au début et à la fin de chaque essai.

Avant l'essai, les gaz de référence de zéro et de span doivent être injectés dans l'analyseur afin de vérifier sa réponse. Un ajustement des valeurs de zéro et de span doit être réalisé si nécessaire.

Après l'essai, les mêmes gaz de référence doivent être injectés dans l'analyseur afin de s'assurer que l'analyseur n'a pas dérivé pendant l'essai.

Les tolérances admises sont fixées par les normes et dépendent de l'analyte et de la gamme de mesure.

En général, la valeur de l'étalon de span correspond à 80-90 % du calibre de l'analyseur. Cette valeur doit obligatoirement être supérieure ou égale aux valeurs mesurées dans les fumées.

### 5.2.2 Le contrôle de la ligne de prélèvement

Il faut également s'assurer de la qualité de la ligne de prélèvement (filtre, sécheur, ligne de transport). Celle-ci ne doit pas comporter de fuite et ne doit pas induire de perte d'analyte.

Pour cela, les gaz étalons de zéro et de span doivent être injectés en tête de ligne, à l'entrée de la sonde ou éventuellement à l'entrée du filtre.

Pour vérifier l'étanchéité de l'ensemble du train de prélèvement, il faut injecter un gaz exempt d'oxygène (par exemple de l'azote) en tête de ligne et vérifier l'absence de réponse de l'analyseur oxygène. Ceci permet également de vérifier le zéro des autres analyseurs présents dans la ligne d'analyse.

Les autres gaz étalons de référence injectés lors de l'étalonnage de l'analyseur doivent également être injectés en tête de ligne afin de connaître la perte éventuelle dans la ligne de prélèvement.

Les tolérances admises sont fixées par les normes et dépendent de l'analyte et de la gamme de mesure.

Ces tests doivent être réalisés au début de chaque campagne d'essais ou lorsque la ligne de prélèvement est modifiée.

## 5.3 Remarques

Beaucoup d'analyseurs sont basés sur une méthode de mesure optique, et sont sensibles à la pression de l'échantillon dans la chambre d'analyse.

Certains de ces analyseurs possèdent un capteur qui mesure la pression dans la chambre d'analyse afin de corriger directement les valeurs.

Si ce n'est pas le cas, des précautions doivent être prises afin de s'assurer que la pression dans la chambre d'analyse est la même lors de l'étalonnage et lors des essais. Une solution est de mesurer la pression en entrée de l'analyseur et de régler les débits de prélèvement et d'étalonnage de manière à maintenir une pression constante.

## 6 Les analyseurs des gaz majeurs

On différencie les analyseurs des gaz majeurs en fonction de leur principe de fonctionnement (technique de mesure, type de détecteur, propriété physique de l'analyte,...). Le tableau 1 ci-après reprend ces différentes catégories suivant leurs dénominations usuelles

	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	COT
Absorption IR	X	X	X	X		X
FTIR	X	X	X	X		X
Absorption UV	X	X				
Corrélation par filtre gazeux	X	X	X	X		X
Diode laser	X		X	X	X	
Fluorescence UV	X					
Chimiluminescence		X				
Ionisation de flamme						X
Paramagnétisme					X	
Sonde zircone					X	
Cellules électrochimiques	X	X	X		X	

Tableau 1

### 6.1 Absorption IR

#### 6.1.1 Principe

Certaines molécules hétéroatomiques (CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO, H<sub>2</sub>O, COT,...) absorbent le rayonnement infrarouge à des longueurs d'onde bien précises. Les spectres d'absorption des gaz se présentent sous forme de "bandes" qui correspondent en fait à une succession de raies fines séparées chacune par un écart de longueur d'onde identique (Figure 1). Pour un polluant et un domaine de longueurs d'onde donné, l'intensité de l'absorption est fonction de la concentration en polluant (loi de Beer-Lambert).

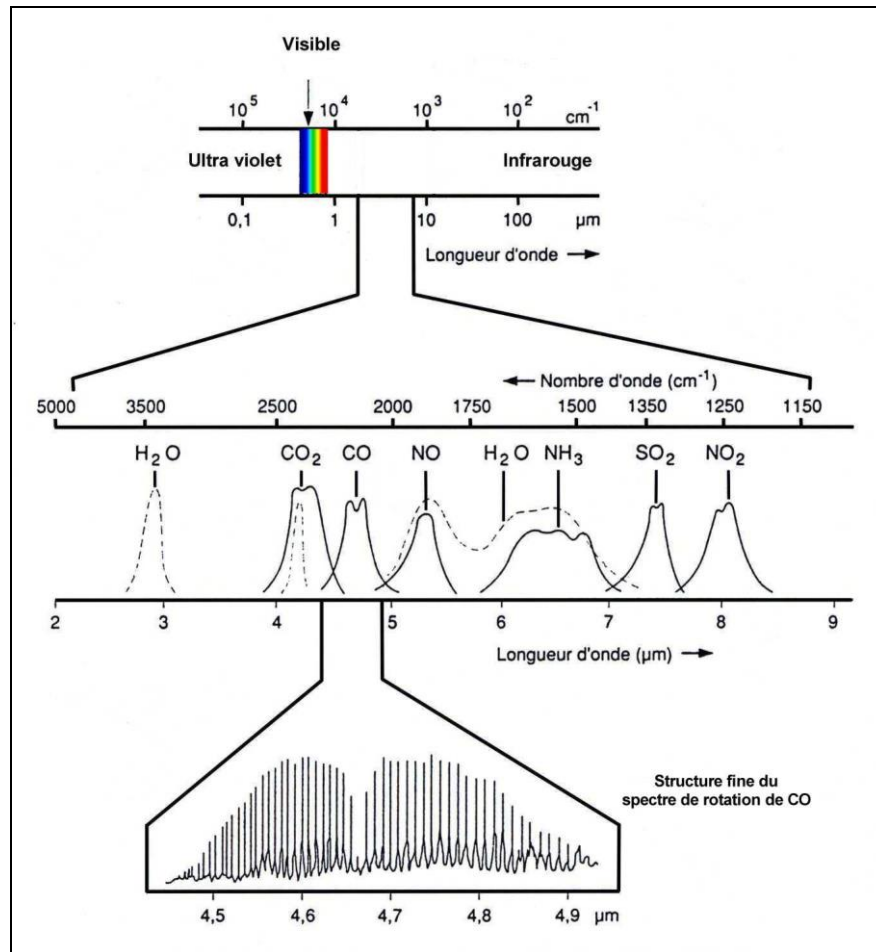


Figure 1

La figure 2 montre un exemple de réalisation très classique d'un analyseur infrarouge non dispersif (NDIR). Le faisceau IR traverse 2 cuves en parallèle dont l'une est remplie par le mélange à analyser et l'autre est remplie par un gaz de référence. Les deux faisceaux, inégalement absorbés sont reçus dans un récepteur à deux compartiments, qui sont remplis du composé à doser et absorbent donc l'énergie IR résiduelle. Ceci se traduit par un échauffement différent du gaz de chaque compartiment, donc par une pression différentielle dont le signal est amplifié et traduit en concentration. L'ajout d'un "chopper" (roue munie de trous) qui obture périodiquement les faisceaux permet d'obtenir un signal alternatif, plus facile à traiter qu'un signal continu. La longueur de la cuve varie de quelques millimètres à  $\pm 30$  cm en fonction du composé à doser et de la gamme de l'analyseur.

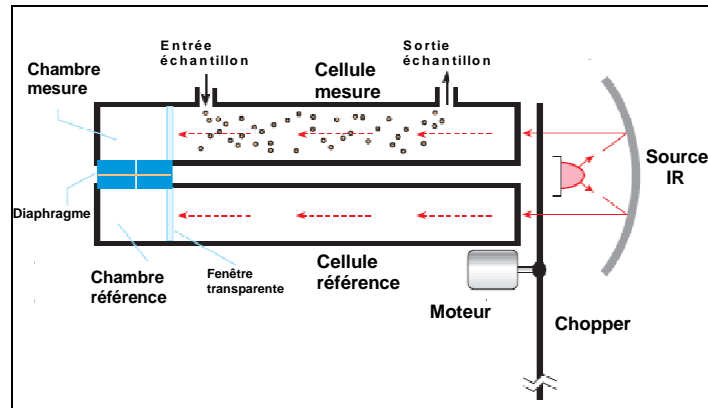


Figure 2

Il existe d'autres types de détecteur tel celui basé sur la mesure d'un micro débit entre la chambre de mesure et la chambre de référence.

### 6.1.2 Paramètres mesurés

Cette méthode est couramment utilisée pour doser le CO, le CO<sub>2</sub>, le SO<sub>2</sub>, le NO, le N<sub>2</sub>O et les COT.

### 6.1.3 Remarques

Cette méthode n'est pas totalement spécifique puisque les composés qui absorbent à la même longueur d'onde que le composé à mesurer vont interférer. C'est le cas de la vapeur d'eau (large spectre d'absorption – voir figure 1) et des particules. Deux techniques permettent de pallier cet inconvénient :

- interposition sur les faisceaux IR de filtre optiques interférentiels ou de filtre gazeux qui vont absorber totalement les longueurs d'onde pour lesquelles une interférence est redoutée.
- mesure de la concentration du composé interférent à une autre longueur d'onde et correction électronique de la valeur du composé à doser.

Concernant les hydrocarbures totaux, la méthode donne un indice de la concentration qui peut être différent du résultat obtenu pas l'analyseur à ionisation de flamme (voir 6.8).

## 6.2 FTIR

### 6.2.1 Principe

Les structures fines des bandes d'absorption IR ou UV sont caractérisées par une succession de raies séparées par un écart de longueur d'onde constant (Figure 1). Il est donc possible moyennant un dispositif optique adéquat, de créer des franges d'interférence optique entre ces raies.

Un analyseur FTIR exploite ce principe : un faisceau lumineux couvrant toutes les longueurs d'onde IR est transformé par un système optique (interféromètre) avant de traverser la cellule contenant l'échantillon à analyser. Le signal obtenu au niveau du détecteur se présente donc sous la forme d'un interférogramme.



Celui-ci est transformé par une opération mathématique appelée "transformée de Fourier" en un spectre infrarouge de l'échantillon. Chaque composé peut alors être identifié qualitativement et quantitativement en fonction de la longueur d'onde et de l'intensité d'absorption.

Ceci a été rendu possible grâce aux progrès de l'informatique réalisés ces dernières années. En effet, par rapport à un spectromètre dispersif qui balaie séquentiellement les longueurs d'onde, le FTIR balaie toutes les longueurs d'onde simultanément. Alors qu'il faut 30 minutes à un spectromètre dispersif pour balayer le spectre IR de 800 à 8000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ , le FTIR le fait en 1 seconde, toutes autres conditions égales. L'interprétation de l'interféromètre nécessite donc une puissance de calcul très importante

### **6.2.2 Paramètres mesurés**

Ce type d'analyseur permet de doser les composés absorbants dans le spectre IR tels que CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO, H<sub>2</sub>O, HCl, NH<sub>3</sub>, COT,...

### **6.2.3 Remarques**

L'avantage majeur de ce principe est que l'on réalise une analyse multigaz avec un seul appareil. Tous les composés absorbant dans l'IR peuvent donc théoriquement être dosés. La sensibilité et la résolution sont très bonnes.

Une telle méthode est pratiquement totalement spécifique, car chaque composé est repéré à la fois par la longueur d'onde de la bande d'absorption et par l'écart entre les raies dans cette bande.

Le coût de ce type d'analyseur reste élevé.

## **6.3 Absorption UV**

### **6.3.1 Principe**

Les principes de cette méthode sont très voisins de l'absorption IR à la différence que les spectres d'absorption sont dans la gamme des UV.

### **6.3.2 Paramètres mesurés**

Le SO<sub>2</sub> et le NO sont les 2 principaux composés dosés par cette technique.

### **6.3.3 Remarque**

La spécificité pour ces composés est meilleure que dans le cas du NDIR car la vapeur d'eau et le méthane n'interfère pas dans la gamme UV.

## 6.4 Analyse à corrélation par filtre gazeux

### 6.4.1 Principe

Cette méthode est également basée sur la loi de Beer-Lambert. Elle se différencie des méthodes d'absorption décrites précédemment par l'utilisation d'une seule chambre de mesure. Le faisceau émis par la source (IR ou UV) est haché séquentiellement par un disque tournant à grande vitesse (disque de corrélation) avant de traverser la chambre de mesure.

Ce disque est composé au minimum:

- d'un secteur opaque
- d'un secteur avec une cuve remplie du gaz à doser à forte concentration
- d'un secteur avec une cuve remplie d'azote

En fonction de la position du disque, le détecteur situé après la cuve de mesure voit successivement :

- un signal zéro
- un signal correspondant au faisceau dont toutes les radiations absorbables par le composé à doser et par le mélange de gaz à doser ont été éliminées
- un signal correspondant au faisceau dont toutes les radiations absorbables par le mélange à analyser ont été éliminées

La différence entre les différents signaux permet de calculer la concentration du composé à doser. (Figure 3)

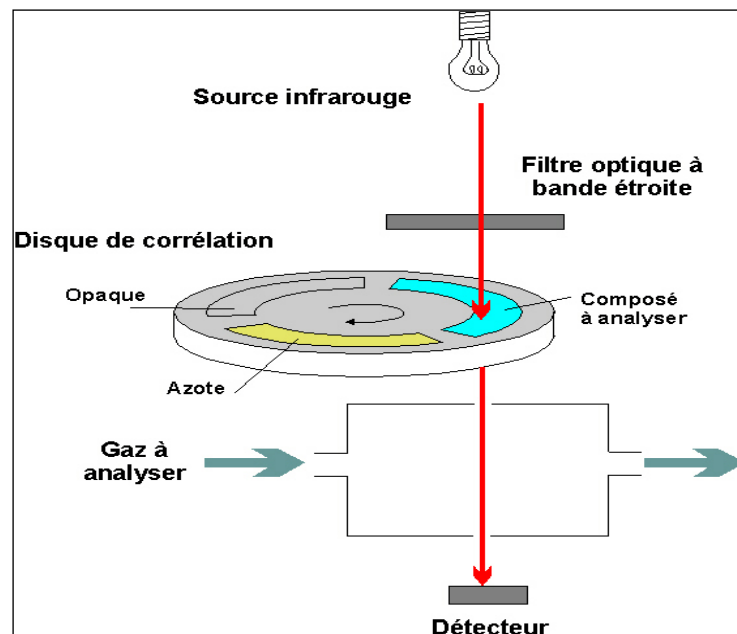


Figure 3

### 6.4.2 Paramètres mesurés

Ce type d'analyseur permet de doser les composés absorbants dans le spectre IR ou UV (suivant la source émettrice) tels que CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO, H<sub>2</sub>O, HCl, NH<sub>3</sub>, COT,...

### 6.4.3 Avantages

Si l'on ajoute sur le disque d'autres secteurs avec des cellules remplies avec d'autres composés à doser, on obtient un analyseur multi-composant.

L'ajout de secteur avec des cellules remplies de composés interférents permet également de réaliser des corrections électroniques de ces interférents.

## 6.5 DIODE LASER

### 6.5.1 Principe

La technique TDLAS (Tunable Diode Laser Spectroscopy) est basée, comme d'autres méthodes d'absorption optique, sur la loi de Beer-Lambert.

La source est une diode laser qui émet à une longueur d'onde bien précise. La largeur de la bande d'émission du laser est de 0.1 nm. On parle ici de spectre mono-raie.

### 6.5.2 Paramètres mesurés

Ce type d'analyseur permet de doser les composés tels que CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HCl, HF, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S...

### 6.5.3 Remarques

Cette méthode est totalement spécifique d'un polluant. La longueur d'onde choisie permet de s'affranchir des interférents.

Cette technique permet également de couvrir une large étendue de mesure avec un même appareil.

Le coût de ce type d'analyseur est plus élevé que le NDIR, le paramagnétisme, l'UV et autres.

## 6.6 Fluorescence UV

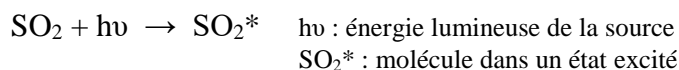
Cette méthode est utilisée pour le dosage du SO<sub>2</sub>.

### 6.6.1 Principe

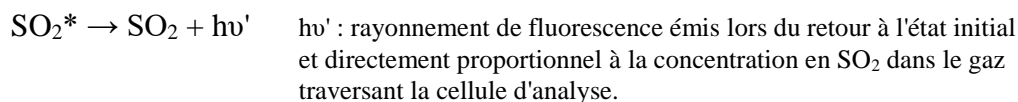
La fluorescence UV est basée sur l'émission de lumière par une molécule dans un état excité lors de son retour rapide à l'état stable. L'excitation initiale est obtenue par un rayonnement UV. La lumière émise est directement proportionnelle à la concentration de l'analyte à doser. Le rayonnement émis est d'une longueur d'onde supérieure au rayonnement initial.

Cette technique est appliquée au dosage de SO<sub>2</sub>.

#### 6.6.1.1 Première étape : excitation de la molécule de SO<sub>2</sub>



#### 6.6.1.2 Deuxième étape : retour à l'état initial



### 6.6.2 Remarques

Vu la très grande sensibilité et de sa dynamique, cette méthode est utilisée après dilution pour les mesures à l'émission (voir 4.2.2.3). Ceci permet également de limiter les effets de 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.

## 6.7 Chimiluminescence

Cette méthode est utilisée pour la détermination de la concentration en NO et NO<sub>2</sub>

### 6.7.1 Principe

La chimiluminescence est une émission d'énergie lumineuse résultant d'une réaction chimique lorsqu'une molécule excitée revient à son état fondamental. Elle est très largement utilisée pour le dosage du NO qui réagit avec l'ozone :

#### 6.7.1.1 Première étape : excitation de la molécule de NO



#### 6.7.1.2 Deuxième étape : retour à l'état initial



L'énergie lumineuse émise est directement proportionnelle à la concentration en NO dans le gaz analysé. (Figure 4).



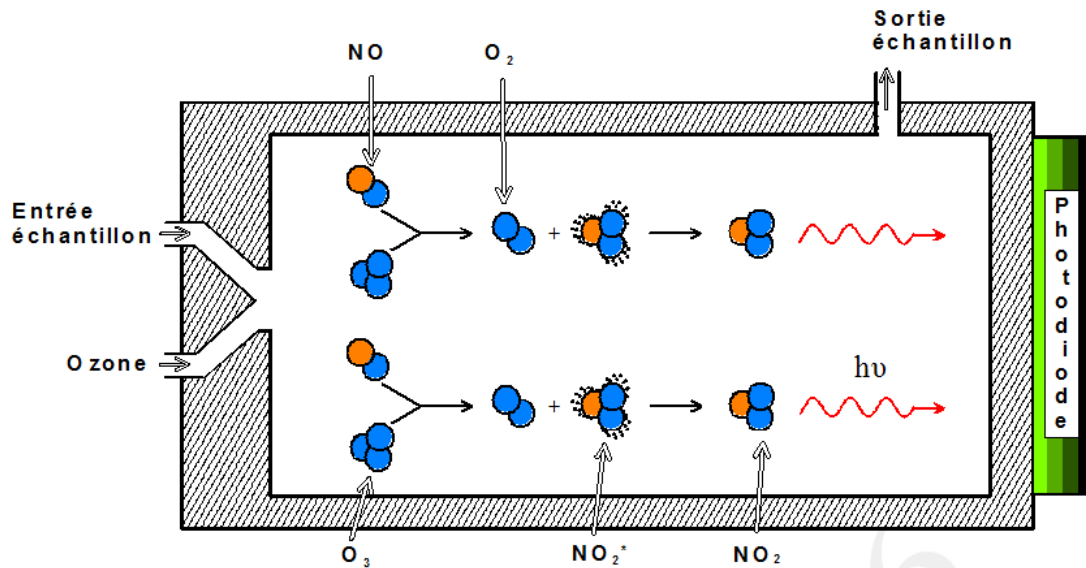


Figure 4

Pour mesurer NO<sub>2</sub>, celui-ci est préalablement transformé en NO au moyen d'un convertisseur (en général catalyseur chauffé à haute température).

Les analyseurs mesurent donc alternativement NO et NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>). La concentration en NO<sub>2</sub> est obtenue par différence.

### 6.7.2 Remarque

Cette méthode est très sensible et très spécifique. L'efficacité du convertisseur catalytique doit être régulièrement vérifiée.

## 6.8 Analyse par détecteur à ionisation de flamme

Cette méthode est utilisée pour mesurer la concentration en carbone organique dans les gaz.

### 6.8.1 Principe

La quasi-totalité des composés organiques, lorsqu'ils brûlent dans une flamme air-hydrogène émettent des ions en nombre quasi proportionnel au nombre d'atomes de carbone brûlés. Dans le détecteur à ionisation de flamme, ces ions sont collectés et la quantité d'électricité correspondante est mesurée au moyen d'un électromètre. (Figure 5)

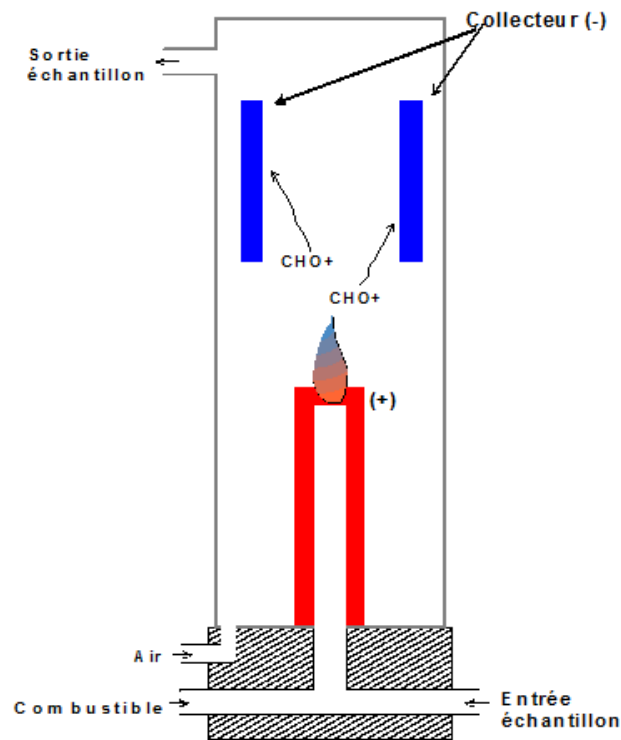


Figure 5

### 6.8.2 Remarques

Ce détecteur n'est pas spécifique et répond à la totalité des composés organiques présentant des liaisons carbone-hydrogène (à l'exception du formaldéhyde) : c'est pourquoi on parle souvent d'analyseurs d'hydrocarbures totaux.

Les coefficients de réponse des produits organiques diffèrent selon les groupements fonctionnels des molécules, et également selon la géométrie de la flamme et sa température. Le résultat est donc à considérer comme un indice relatif des teneurs en composés organiques totaux. L'étalonnage des appareils est généralement effectué au moyen de mélange air-méthane ou air-propane.

La réponse est également sensible à la teneur en oxygène du mélange à analyser et l'on devrait utiliser des gaz de calibration avec une teneur en oxygène proche de celle présente dans le gaz à analyser, ce qui implique l'utilisation de nombreux mélanges de calibration.

L'utilisation d'un mélange 40% H<sub>2</sub>/60 % He comme combustible permet de s'affranchir pratiquement totalement de cette influence de l'oxygène.

## 6.9 Analyse par application du paramagnétisme

Cette méthode est utilisée pour la détermination de la concentration en O<sub>2</sub>.

### 6.9.1 Principe

Parmi tous les gaz, seul l'oxygène a une forte sensibilité paramagnétique: sous l'effet d'un champ magnétique, un courant de circulation des molécules paramagnétiques se créent. Elles sont attirées dans la région où le champ est le plus fort. La force du courant est fonction de la concentration du gaz. La détection est réalisée de différentes manières:



- détection magnétodynamique : un balancier (en forme d'haltère) constitué de deux sphères en verre remplies d'azote et d'un miroir est suspendu dans un champ magnétique variable. Lorsque le gaz pénètre dans le détecteur, l'oxygène est attiré vers le champ magnétique le plus intense et fait dévier le balancier dont on mesure le déplacement par une méthode optique (Figure 6). D'autres appareils mesurent l'énergie nécessaire à fournir pour maintenir l'haltère à sa position d'équilibre.

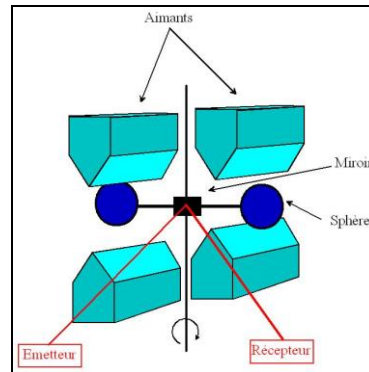


Figure 6

- détection par modification d'un débit gazeux (effet Quincke) dans laquelle la dissymétrie entraîne une variation de pression et donc de débit entre 2 capillaires injectant de l'azote dans la cellule de mesure.

## 6.9.2 Remarque

Seuls le NO et le NO<sub>2</sub> présentent les mêmes caractéristiques diélectriques mais vu que leur concentration est en général 100 à 1000 fois inférieure à celle de l'oxygène, on considère que leur influence est négligeable.

## 6.10 Analyse de la teneur en O<sub>2</sub> : sonde zircon

Cette méthode est utilisée pour la détermination de la concentration en O<sub>2</sub>.

### 6.10.1 Principe

Le principe de fonctionnement est celui d'une pile à électrolyte solide : le zircon (ZrO<sub>2</sub>), qui a la particularité d'être bon conducteur des ions oxygène à des températures supérieures à 650 °C, est recouvert d'électrodes de platine qui catalysent la transformation de l'oxygène en ions. Ces derniers migrent au travers de l'électrolyte pour se combiner sur l'électrode opposée, ce qui se traduit par une différence de potentiel fonction de la concentration en oxygène.

### 6.10.2 Remarques

Les interférents sont les gaz réducteurs (CO, ...) qui s'oxydent au niveau du capteur et influencent la mesure quand ils sont dans des concentrations du même ordre.

## **6.11 Cellules électrochimiques**

### **6.11.1 Principe**

Ce titre générique recouvre en fait des méthodes très différentes qui ont pour seul point commun de procéder par une étape d'ionisation plus ou moins complète du polluant ou d'un de ses produits d'oxydo-réduction.

Le capteur est constitué habituellement de trois électrodes (indicateur, auxiliaire et référence) séparées par une mince couche d'électrolyte. Le gaz à doser se diffuse dans la cellule et il est oxydé par l'électrode détectrice alors que l'oxygène est réduit en eau à l'électrode auxiliaire. Le courant produit est comparé à celui de l'électrode de référence et la différence entre les deux est transposée en une concentration de l'analyte recherché.

### **6.11.2 Paramètres mesurés**

Cette technique permet de doser les composés suivants aux émissions atmosphériques: CO, O<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, COT et SO<sub>2</sub>.

### **6.11.3 Remarques**

Les avantages des cellules électrochimiques sont leur faible coût et leur faible encombrement.

Cette technique est cependant sensible aux interférents soit directement lors de la mesure, soit sous la forme d'un "empoisonnement" progressif du système de détection. Leur durée de vie est également limitée (en général 2 ans) du fait de la technique d'analyse qui consomme du réactif.

Cette méthode ne doit pas être utilisée sur des installations pour lesquelles des interférents sont susceptibles d'être présents (cimenteries, incinérateurs de déchets, chaudières à bois, papeteries, verreries,...). Elle est adaptée aux chaudières au gaz naturel ou au mazout.



A-I-3V1 –EMISSIONS ATMOSPHERIQUES : LES TECHNIQUES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE DES GAZ MAJEURS

**Erreur ! Signet non défini.**

1	Objet	1
2	Domaine d'application	1
3	Introduction	1
4	Conditionnement de l'échantillon	1
4.1	Les particules	2
4.1.1	Filtre externe	2
4.1.2	Filtre interne	2
4.2	La vapeur d'eau	2
4.2.1	Analyseurs à chaud	2
4.2.2	Analyseurs à froid	3
5	La validation des analyseurs	4
5.1	Les tests au laboratoire	4
5.2	Les tests sur le terrain	4
5.2.1	L'étalonnage	4
5.2.2	Le contrôle de la ligne de prélèvement	5
5.3	Remarques	5
6	Les analyseurs des gaz majeurs	6
6.1	Absorption IR	6
6.1.1	Principe	6
6.1.2	Paramètres mesurés	8
6.1.3	Remarques	8
6.2	FTIR	8
6.2.1	Principe	8
6.2.2	Paramètres mesurés	9
6.2.3	Remarques	9
6.3	Absorption UV	9
6.3.1	Principe	9
6.3.2	Paramètres mesurés	9
6.3.3	Remarque	9
6.4	Analyse à corrélation par filtre gazeux	10
6.4.1	Principe	10
6.4.2	Paramètres mesurés	10
6.4.3	Avantages	11
6.5	DIODE LASER	11
6.5.1	Principe	11
6.5.2	Paramètres mesurés	11
6.5.3	Remarques	11
6.6	Fluorescence UV	12
6.6.1	Principe	12
6.6.2	Remarques	12
6.7	Chimiluminescence	12
6.7.1	Principe	12
6.7.2	Remarque	13
6.8	Analyse par détecteur à ionisation de flamme	13
6.8.1	Principe	13
6.8.2	Remarques	14
6.9	Analyse par application du paramagnétisme	14
6.9.1	Principe	14
6.9.2	Remarque	15
6.10	Analyse de la teneur en O <sub>2</sub> : sonde zircone	15
6.10.1	Principe	15
6.10.2	Remarques	15

6.11	Cellules électrochimiques	16
6.11.1	Principe	16
6.11.2	Paramètres mesurés	16
6.11.3	Remarques	16