

Guide d'achat

CONTRÔLE DE L'ENVIRONNEMENT

Les détecteurs à ionisation de flamme pour la mesure des COV

■ Avec la nouvelle directive 99/13/CE, la mesure de COV (Composés Organiques Volatils) par détection à ionisation de flamme n'a qu'à bien se tenir. Cette mesure éprouvée depuis longtemps doit répondre à certaines spécifications. Il s'agit de maîtriser l'ensemble de la chaîne de mesure du prélèvement jusqu'au calcul d'incertitude. Sur le marché français, une étude comparative des équipements, entreprise par l'Exera, pourrait bien réveiller ce petit monde un peu endormi de cette mesure normalisée.

Il y a des mesures dont on ne parle que rarement, comme celle des Composés Organiques Volatils (COV). La technique par ionisation de flamme (FID) pour mesurer la concentration globale d'hydrocarbures dans l'air est éprouvée depuis longtemps. Dans chaque FID, il y a toujours une cellule dans laquelle on brûle un échantillon. Sous l'effet de la chaleur, les liaisons «carbone-hydrogène» se cassent et libèrent des électrons. Le courant généré est proportionnel au nombre d'atomes de carbone contenu dans les molécules. Les analyseurs FID mesurent une teneur globale, sans distinction des espèces présentes. Parce que cette mesure s'applique au contrôle de l'environnement, le marché des équipements est en hausse, mais d'une manière douce, au rythme des réglementations. La technique de détection FID étant normalisée, elle n'a pas trop de soucis à se faire face à d'autres technologies concurrentes. Les évolutions sont rares, elles se limitent à la convivialité du menu déroulant, la largeur de l'écran graphique ou les bus de communication des données. Pour les équipements portables, les fournisseurs por-

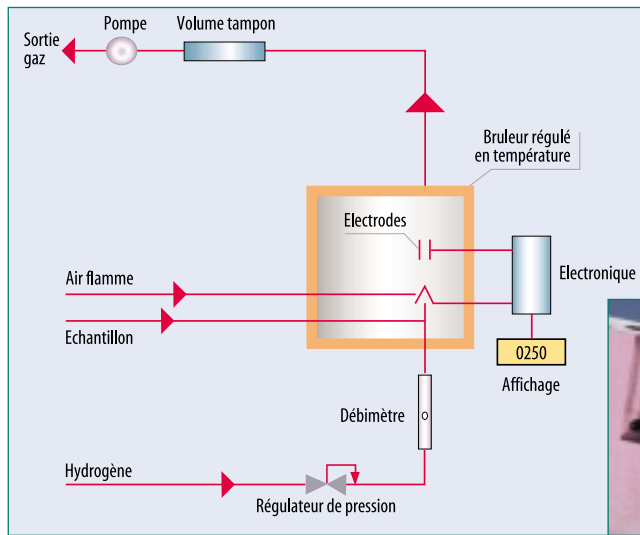
tent leur effort sur la réduction de l'encombrement ou sur l'autonomie. Voilà, on a à peu près tout dit. Pourtant, à la demande d'industriels, l'association d'utilisateurs Exera a entrepris une évaluation de différents analyseurs de COV par FID. Animatrice de la commission "air" à l'Exera, Yvette Girardeau ne trouve pas la mesure aussi facile que ça: « *Il faut une personne formée qui soit capable de maîtriser l'ensemble de la chaîne de mesure dès le prélèvement. De plus, la nouvelle norme EN 12619 pour les sources fixes impose certaines contraintes dans les méthodes et les façons d'opérer. C'est dans ce cadre là,*



Si le principe FID est simple, il impose néanmoins quelques accessoires: bouteilles d'air et d'azote, régulateurs de débit, pompes ou éjecteurs d'air, filtres...

que nous réalisons cette étude comparative d'équipements ». Ce travail débute tout juste, en collaboration avec l'Ademe et l'Ineris.

Principe de mesure du FID



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.



Cosma Environnement

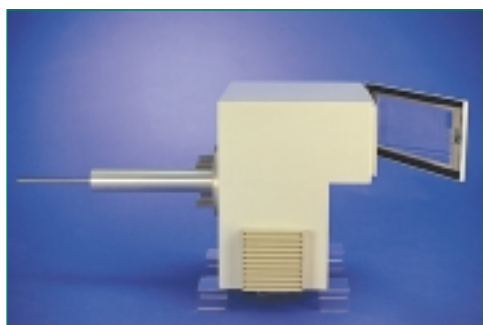
Les systèmes portables permettent des campagnes de mesures ponctuelles, notamment pour les émissions fixes. Lorsque la réglementation n'impose pas une surveillance en continu.

► Analyseurs de COV par FID - Equipements fixes

Constructeur (distributeur)	Modèle Séparation CH ₄ /non CH ₄	Concentration minimale Concentration maximale	Temps de réponse Signaux de sortie	Caractéristiques principales	Prix moyen en euros
ABB Automation	Multi-FID 14 oui	0,3 mgC/Nm ³ 100 gC/Nm ³	1 seconde 4-20 mA, RS485, 232, Ethernet	Certifié TÜV (incinération), aspiration par éjecteur d'air, module d'Advance Optima	13 000 à 20 000
Bernath Atomic (Autochim)	Euro FID Non	15 ppb 100 000 ppm	1,5 seconde 2x 4-20 mA, 3x RS232, 4 alarmes	Version table murale ou in situ, traitement de l'échantillon intégré à 210 °C, Cert. TÜV	18 000 à 21 000
Cosma - Environnement	Graphite 655 Oui	0,1 ppm 10 000 ppm	3 secondes 0-1, 10 V, 4-20 mA, RS232	Coffret pressurisé, 2 brûleurs jusqu'à 290 °C, ligne chauffée	19 800
	Graphite 355 Oui	0,1 ppm 10 000 ppm	3 secondes 0-1, 10 V, 4-20 mA, RS232	Coffret pressurisé, mesure jusqu'à 190 °C avec ligne chauffée	18 800
	Graphite 55 Non	0,1 ppm 10 000 ppm	3 secondes analogiques et numériques	Coffret pressurisé, mesure jusqu'à 190 °C ligne chauffée, système interne de dilution	16 300
Gow Mac (Arelco)	FID Oui	50 ppb 12 000 ppm	3 secondes 0-1 V, 4-20 mA	Options : détecteur et pompe de prélèvement chauffé à 200 °C	10 600 à 15 200
	Horiba	FIA 510 Non	0,1 ppm 30 000 ppm	2, 10 ou 30 s (réglable) 0-1 V, 0-10 V, 4-20 mA	Générateur d'air, échantillonnage intégré ou en boîtier 19" séparé
	Mexa1170 H Non	0,1 ppm 200 000 ppm	1,5 seconde 4-20 mA et RS 232	Échantillonnage intégré et chauffé à 113 ou 191 °C, version haute température	21 000
	APHA 360 Oui	0,05 ppm 100 ppm	60 secondes	Mesure à l'air ambiant, générateur d'air et système de prélèvement intégré	15 200
Panametrics	Thermofid MK Non	0,1 mg C/m ³ 50 mg C/m ³	3 secondes 4-20 mA, RS 232, 485	In situ sans ligne de prélèvement, éjecteur d'air, sonde à dilution	24 000 à 30 500
	Thermofid ES Oui	0,1 mg C/m ³ 50 mg C/m ³	0,5 seconde 4-20 mA, RS 232, 485	Rack 19" + ligne chauffée, version pour zone 1 ou 2, certifié TÜV	16 800 à 21 375
Seres	HCT 2000G Oui	0,1 ppm 10 000 ppm	quelques secondes à 1 min 0-1 V, RS232	Une seule alimentation en H ₂ , pompe à air en aval du détecteur	10 700
Sick Maihak (JUM)	3 300A Non	1 ppm 100 000 ppm	0,2 seconde 0-10 V, 4-20 mA, RS 232	Échantillonnage sur demande	15 000
	109A Oui	1 ppm 100 000 ppm	1 seconde 3 x 0-10 V, 3 x RS232	Modèle 109B : séparation méthane/non méthane et éthane/non-éthane	24 000
Thermo Environmental (Megatec)	51 Non	0,1 ppm (CH ₄) 10 000 ppm	1 seconde 0-1, -5, -10 V RS232, DB25	Version 51LT : chauffé à 100°C version 51HT : chauffé à 200°C	11 000 à 12 500
	55C Oui	20 ppb (CH ₄) 2 000 ppm	70 secondes 0-1, 0-5, 0-10 V RS232	Four du détecteur régulé entre 150 et 200°C	19 000

► Analyseurs de COV par FID - Equipements portables

Constructeur (distributeur)	Modèle Séparation CH ₄ /non CH ₄	Concentrations minimale et maximale	Temps de réponse Mémoire (points de mesure)	Dimensions Poids	Caractéristiques principales	Prix moyen en euros
Bernath Atomic (Autochim)	3006 Oui (en 2002)	0,015 ppm 100 000 ppm	0,9 seconde 250 000 points	480x275x520 mm 11 kg	Démarrage en 15 min, détecteur à 210 °C, pompe, ligne chauffée, agréé TÜV	14 500
Chromato-Sud	FID Oui	20 ppb	60 secondes oui	Rack 19" ou 4U 14 kg	Multiplexeur 16 voies, batterie 24 V, pompe externe	21 300 24 300
Cosma Environnement	Graphite 700 Non	0,1 ppm 10 000 ppm	3 secondes non	225x400x290 mm 10 kg	Autonomie : 50 heures, générateur d'air intégré, mesure jusqu'à 190 °C	11 500
	Graphite 730 Oui	0,1 ppm 10 000 ppm	3 secondes non	225x400x290 mm 10 kg	Système de dilution, autonomie de 50 h, générateur d'air, mesure jusqu'à 190 °C	14 500
Mess&Analysen Technik (Panametrics)	ThermoFID PT Oui	0,1 mg C/m ³ 50 000 mgC/m ³	0,5 seconde 15 000 points	342x266x271 mm 17 kg	Ejecteur d'air, certifié TÜV, démarrage en 10 min, possibilité d'ajouter une 2 nd e voie	15 300 à 26 000
N.I.R.A. (SRA Instruments)	Mercury 901 Oui	0,1 mg/m ³ 10 000 mg/m ³	0,5 ou 120 secondes Oui	260x340x500 mm 15 kg	Canne de prélèvement chauffé, PC et écran graphique intégré	16 200
Photovac (Autochim)	Micro FID Non	0,1 ppm 50 000 ppm	3 secondes 30 000 points	435x98x188 mm 3,7 kg	Autonomie : 15 heures, Ex classe 1, (groupe A, B, C, D), réserve d'H ₂ intégré	10 000
Thermo Environmental (Megatec)	680 C Non	0,5 ppm 50 000 ppm	4 secondes 4 000 points	300x290x66 mm 6 kg	Certifié Eex Ibd IIC T4, pompe interne, autonomie : 8 heures	12 000
	TVA 1000B Non	0,3 ppm 50 000 ppm	3,5 secondes 900 à 18 000 points	340x260x81 mm 5,4 kg	Certifié Eex Ibd IIC T4, autonomie : 8 h, option : détection simultanée par PID	12 000 à 14 000
Telegan (Arelco)	Autofim II Oui	0,1 ppm 10 000 ppm	3 secondes 200 000 points	135x370x225 mm 4,2 kg	Autonomie : 30 heures, Eex ib II C T4, pompe, canne de prélèvement, filtre	7 600 à 12 100



Le Thermofid MK de Panametrics s'affranchit de la ligne d'échantillonnage. L'équipement est au plus près de la canalisation, comme un transmetteur.

Un minimum d'accessoires

Nul doute que la méthode de prélèvement sera étudiée avec soin. Cette étape préliminaire est primordiale pour la qualité de la mesure. Il ne suffit pas de brancher un tuyau et aspirer l'échantillon avec une pompe. Ces composés si volatils ne doivent ni s'échapper ni se condenser entre le point de prélèvement et la cellule de mesure. « *Tout est défini dans la norme* », souligne Mme Girardeau. Elle recommande, entre autres, que la ligne de prélèvement soit chauffée à 20 °C de point de rosée, au moins. Elle invite éga-

lement à filtrer les particules. Au niveau de la cellule de mesure, il est important aussi que le débit de l'échantillon soit connu et constant puisque la concentration est déterminée à partir du flux de l'échantillon dans la flamme. La plupart des équipements sont dotés d'un régulateur de débit. Idem pour la température. Selon la composition des gaz à mesurer, le four doit être maintenu à une certaine température pour s'assurer que tous les composés seront bien brûlés.

Pour alimenter la flamme de combustion, il faut de l'air et de l'hydrogène. Ceci signifie des bouteilles à changer régulièrement et, pour les équipements portables, à transporter (il ne faut pas oublier non plus les gaz étalons). Mais faut éviter que ces gaz entrants n'apportent des composés qui viendraient surévaluer la mesure ou polluer la cellule. Là encore, la normalisation intervient. Pour l'hydrogène, la norme EN 12619 préconise la classe 1, c'est-à-dire une

pureté de 99,995 % en volume. Pour l'air, une autre norme (PN EUROP 66-11) recommande la classe 2. Celle-ci correspond à une concentration en huiles inférieure à 0,1 mg/m³, une concentration en particules qui ne dépasse pas 1 mg/m³ pour des particules de diamètre en dessous de 1 µm. L'air peut provenir soit

► Liste des fournisseurs

Nom du fournisseur	Coordonnées
ABB Automation	Tél. : 03 87 18 74 03
Arelco	Tél. : 01 48 75 82 82
Autochim	Tél. : 01 40 96 11 22
Chromato-Sud	Tél. : 05 57 94 04 76
Cosma Environnement	Tél. : 01 69 41 03 90
Horiba	Tél. : 04 50 42 27 63
Megatec	Tél. : 01 69 35 58 00
Panametrics	Tél. : 01 47 86 74 97
SRA Instruments	Tél. : 01 43 02 06 60
Seres	Tél. : 04 42 97 37 04
Sick Mahak	Tél. : 01 64 62 35 10

FID, PID, IR et les autres

■ Au fond, l'argument le plus implacable pour le détecteur FID vient de la réglementation. La directive européenne sur la réduction des émissions de COV impose des mesures de COV totaux par détection FID selon la norme EN 12619 (qui a remplacé la norme NF X 43-301). Le marché de ces détecteurs n'est donc pas réellement menacé par d'autres technologies concurrentes. Même si certaines tentent aussi de se faire accepter par les autorités de contrôle. Ainsi, certaines Drire acceptent une mesure de COV par Infrarouge. Selon Serge Ruspini, ingénieur chef de projet chez ABB Automation, un certain nombre de fournisseurs d'appareils NDIR (*Non dispersif Infrared*) ont pu faire valider cette corrélation, "sans qu'ils n'aient rencontré d'objection". *« Ils extrapolent en mesure globale de COV une mesure de CH4 par infrarouge. A moins d'une émission majoritaire en méthane, c'est une aberration d'autant que cet hydrocarbure n'est pas toxique »*, souligne Thomas Nègre, responsable produit chez Panametrics. *La technique est par ailleurs limitée en sensibilité et présente des risques d'interférence avec d'autres molécules*. Quant à la détection par photo-ionisation (PID), son étendue de mesure est plus restreinte (un PID mesure une concentration maximale de 10 000 ppm, contre 50 000, voire plus, pour un FID). Par ailleurs, un PID détecte le chlore (qui n'est pas un hydrocarbure) mais ne mesure pas le méthane ni quelques autres hydrocarbures trop stables. Les deux technologies sont donc plus complémentaires que concurrentes. On retrouve d'avantage le PID dans des équipements portables pour des applications d'hygiène ou de sécurité. Certains équipements intègrent les deux types de détecteurs.

Il y a aussi des mesures spécifiques qui permettent de déterminer les concentrations des composés individuellement : il s'agit des méthodes séparatives comme la chromatographie couplée à un détecteur FID ou autre, les spectromètres infrarouge FTIR (infrarouge à transformée de Fourier) ou même des spectromètres de masse. On ne joue plus alors dans la même catégorie de prix. Cependant, dans le cadre de la directive 99/13/CE, il faudra bien y penser aussi pour les composés dangereux ou toxiques. ABB a déjà développé un FTIR qui intègre un détecteur FID pour répondre à la fois aux exigences de mesure globale et de mesures individuelles. M. Ruspini mise aussi sur l'arrivée de la réglementation pour les incinérateurs et co-incinérateurs. La directive 2000/76/CE s'est inspirée de la réglementation allemande (appelé la 17^{ème} BIm-SchB) qui impose une mesure de COV par FID ainsi que la mesure de composants spécifiques. Elle s'appliquera aux installations nouvelles à partir de décembre 2002 et aux installations existantes à partir de décembre 2005. *« Nous avons pour l'instant manqué de réglementation, l'application de cette directive en France devrait relancer le marché »*, pronostique M. Ruspini.

Directive 99/13/CE du 11 mars 1999 sur la réduction des émissions de COV

- Objectif : réduction de 57 % des émissions atmosphériques en 2010 par rapport à 1999. 22 secteurs industriels sont concernés*
- Intégration dans la réglementation française par l'arrêté du 2 février 1998 et modifié par l'arrêté du 29 mai 2000 qui abaisse les valeurs limites d'émission.
- Application immédiate pour les installations nouvelles, en 2007 (voire 2005) pour les installations existantes.

Émissions canalisées

- mesures de COVT par FID selon la norme EN 12619 qui remplace la norme NF X 43-301. Mesures ponctuelles ou en continu selon les flux rejetés
- mesures de COV spécifiques : projet de norme PR NF EN 13649 pour la mesure individuelle de certains COV toxiques ou dangereux.

*voir N° 722 de Mesures - Février 2000

Émissions diffuses

Norme en préparation pour toutes les émissions non canalisées ou diffuses. Parmi celles-ci, la prise en compte des émissions fugitives, autrement dit des fuites non mesurables (au niveau des vannes, des brides, des pompes...). Ces flux fugitifs peuvent être calculés par soustraction dans le cadre de la gestion des flux entrants et sortants préconisés par la directive.

d'une bouteille d'air synthétique, soit d'un générateur comme un réseau d'air comprimé. Cette dernière solution est la plus économique. *« La plupart des réseaux d'air respectent ces spécifications »*, souligne Serge Ruspini, ingénieur chef de projet chez ABB Automation. Parfois, une seconde entrée d'air est nécessaire lorsque la pompe de prélèvement de l'échantillon est remplacée par un système d'éjecteur à air. Les adeptes de l'éjecteur avancent l'avantage de la propreté : moins de risques de contamination et de corrosion qu'avec les pompes. En contrepartie, il faut une troisième arrivée de gaz.

Méthane/non-méthane ?

La séparation méthane/non-méthane est une particularité bien française. La réglementation européenne considère tous les COV sans distinction. Mais la transposition de cette directive en droit français autorise d'exclure le méthane. Pour les pollueurs, c'est bien plus intéressant car ils sont imposés sur leurs rejets non méthaniques. Ils paieront moins de taxes que leurs confrères européens qui prennent en compte tous les COV. D'un point de vue environnemental, les points de vue sont partagés. Le méthane est un gaz ni toxique ni dangereux, mais à concentration élevée, il participe à l'effet de serre. Dès sa conception, le détecteur intègre ou non cette séparation. Il existe plusieurs moyens pour réaliser cette séparation. Le plus courant est une cartouche de charbon actif qui retient tous les COV à l'exception du méthane. Le détecteur mesure donc dans un premier temps uniquement les COV méthaniques. Puis, les autres, dans un second temps lorsqu'ils sont relargués de la cartouche.

Un facteur de réponse à peu près égal à 1

Autre point abordé par la norme : l'incertitude. *« C'est un point très délicat pour les mesures d'environnement, souligne Mme Girardeau. On ne peut pas faire de répétabilité puisque l'échantillon varie tout le temps. Pour la reproductibilité, il est difficilement envisageable de mettre plusieurs équipements sur le même point de mesure. Nous sommes condamnés à ne donner qu'une estimation de l'incertitude »*. Et les erreurs liées à la méthode ne sont pas négligeables, surtout lorsque l'on sort des conditions "idéales" du laboratoire. En effet, la concentration de COV est calculée à partir du facteur de réponse (F). Celui-ci dépend à la fois des caractéristiques de l'appareil et de la nature du gaz d'étalonnage. La norme préconise un étalonnage avec un gaz ou un mélange de gaz pour lequel le facteur de réponse est égal à 1. Mais, dans les conditions réelles, le gaz à mesurer est évidemment différent. Il n'est pas toujours possible de connaître sa composition qui peut, de surcroît, varier. L'échantillon peut comprendre des molécules qui comportent des liaisons "carbone-hétéroatome" (oxygène, chlore, azote, soufre...). Celles-ci sont également ionisées. Elles libèrent alors une certaine quantité d'électrons mais pas dans le même rapport que les liaisons "carbone-hydrogène". Tout ceci génère une incertitude de mesure significative. Sans compter l'influence de l'humidité. Mais M. Ruspini (ABB Automation) relativise ces risques d'erreur : *« Pour la majorité des gaz, le facteur de réponse oscille entre 0,8 et 1,2. Ceci induit dans le pire de cas une incertitude de ±20 %. Mais dans un mélange de gaz, la réponse moyenne reste statistiquement à 1 »*. Pour les plus scrupuleux, il existe aussi des formules de calcul pour définir un facteur de réponse en fonction de la nature des gaz mesurés, quand on les connaît. Marie-Pierre Vivarat-Perrin