

## A-I-6V1 – EMISSIONS ATMOSPHERIQUES : PRELEVEMENT ET ANALYSE DU FORMALDEHYDE

### **1 OBJET**

Cette méthode a pour objet de décrire la méthode d'échantillonnage (prélèvement ponctuel) et les méthodes de détermination (méthode à la pararosaniline ou méthode AHMT) du formaldéhyde dans les veines gazeuses.

### **2 DOMAINE D'APPLICATION**

Tout prélèvement ponctuel du formaldéhyde dans les veines gazeuses (cheminées, tuyauteries, ...).

Elle est applicable dans des conditions normales et en régime stable de fonctionnement de l'installation industrielle pour autant que le processus le permette.

Cette procédure ne s'applique pas aux installations de ventilation et climatisation des locaux, ni aux salles blanches.

### **3 ECHANTILLONNAGE**

#### **3.1 Principe général**

Le formaldéhyde étant très soluble dans l'eau, le prélèvement du formaldéhyde est donc assimilable à celui de HCl (norme EN 1911).

Les fumées sont filtrées à chaud puis le formaldéhyde est capté dans des barboteurs contenant de l'eau distillée.

La concentration en formaldéhyde présent dans les barboteurs est ensuite déterminée par la méthode à la pararosaniline (4.1) ou par la méthode AHMT (4.2).

Des exigences complémentaires par rapport au prélèvement du HCl doivent être respectées :

- au minimum, trois barboteurs doivent être placés en série dans le train de prélèvement ;
- le dernier barboteur doit être analysé séparément afin de vérifier l'efficacité de l'absorption, et ce pour chaque essai ;
- le débit de passage dans les barboteurs doit être compris entre 0.2 et 2 litres par minute. Le laboratoire devra adapter ce débit en fonction des limites de quantification de la méthode, de la durée de prélèvement, du volume de solution, et de la valeur limite d'émission ;
- la sonde et le filtre sont chauffés à une température de 120 à 130 °C.

#### **3.2 Solution d'absorption**

La solution d'absorption est de l'eau ultra-pure de type milli-Q.

### 3.3 Méthodes de prélèvement

Il faut choisir entre deux méthodes de prélèvements différentes liées aux caractéristiques des fumées. Un prélèvement à un débit fixe est suffisant lorsque les fumées ne sont pas saturées en eau. Par contre, il est nécessaire de réaliser un prélèvement en isocinétisme lorsque les fumées sont saturées en eau. C'est notamment le cas pour l'étude des émissions de sècheurs (panneaux de particules, biomasse, produits agricoles) ou d'installations équipées de traitement de fumées humide.

### 3.4 Prélèvement à débit fixe

#### 3.4.1 Principe général

Les techniques générales du prélèvement à un débit fixe doivent être respectées :

- la répartition des gaz au niveau de la section de mesure doit être homogène (voir EN 15259)
- le prélèvement est réalisé en un point fixe représentatif

A cela s'ajoute :

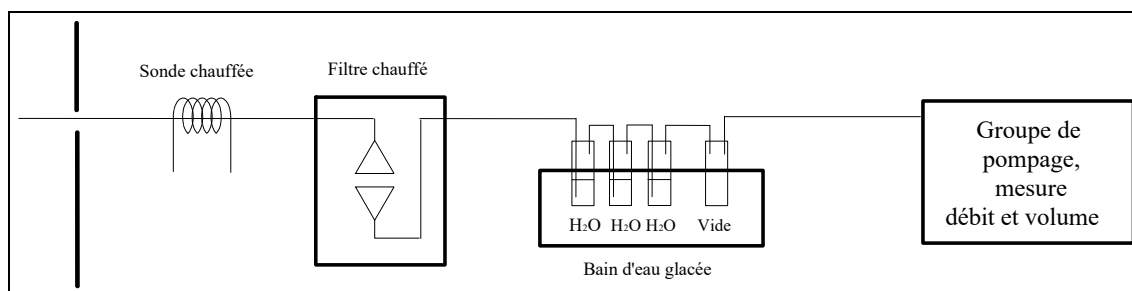
- les barboteurs destinés à capter le formaldéhyde sont placés dans la ligne de prélèvement et le débit maximum au travers de ceux-ci est de maximum 2 litres par minute.

#### 3.4.2 Train de prélèvement

Le train de prélèvement est composé de :

- une sonde chauffée à une température de 120 à 130 °C
- un filtre chauffé à une température de 120 à 130 °C
- au minimum 3 barboteurs contenant la solution d'absorption. Ces barboteurs sont placés dans un bain d'eau glacée.
- un système destiné à éliminer l'eau résiduelle (option)
- un système de pompage et de mesure de volume réglé à un débit fixe

*Schéma du train de prélèvement (débit fixe):*



### 3.4.3 Matériau

Les matériaux en contact avec les fumées doivent être exclusivement composés de pyrex, titane, PTFE, PFA ou monel et ce jusqu'aux barboteurs inclus.

### 3.4.4 Prélèvement

Les règles de bonne pratique et les exigences du prélèvement HCl à débit fixe s'appliquent et plus particulièrement :

- vérification de l'étanchéité du train de prélèvement avant et après l'essai
- le train de prélèvement est conçu de telle manière à éviter les points froids au niveau des éléments qui ne sont pas rincés.

### 3.4.5 Durée de l'échantillonnage

Si la durée de prélèvement n'est pas indiquée dans le permis d'environnement, celle-ci doit être de 30 minutes au minimum.

La durée de prélèvement doit également être suffisante afin d'atteindre une limite de quantification du résultat final (en mg/Nm<sup>3</sup>sec) de 10 fois inférieure à la valeur du permis d'environnement. En cas de fonctionnement cyclique (moins de 30 minutes), la durée du prélèvement, doit correspondre à un nombre entier de cycles.

### 3.4.6 Récupération des échantillons

A la fin du prélèvement, la (les) pièce(s) de verrerie située(s) entre le filtre chauffé et le premier barboteur doi(ven)t être rincée(s) à l'eau distillée (qualité milli-Q). Ce rinçage est ajouté au premier barboteur.

Les différents barboteurs sont transférés dans deux flacons de stockage :

- le premier reprend les premiers barboteurs et le rinçage verrerie
- le second reprend le dernier barboteur

Ceci représente un échantillon.

Afin d'éviter toute contamination, il est toujours préférable que cette opération soit réalisée au laboratoire que sur site.

## 3.5 Prélèvement en isocinétisme

### 3.5.1 Principe général

Les techniques générales du prélèvement en isocinétisme doivent être respectées :

- la position de la section de mesure doit respecter les exigences des normes concernant les sections droites en amont et en aval
- le prélèvement doit être réalisé en plusieurs points suivant 2 axes perpendiculaires
- le débit total de prélèvement doit être réglé de manière à ce que la vitesse dans le nez de sonde soit égale à la vitesse dans la cheminée en ce point

A cela s'ajoute :

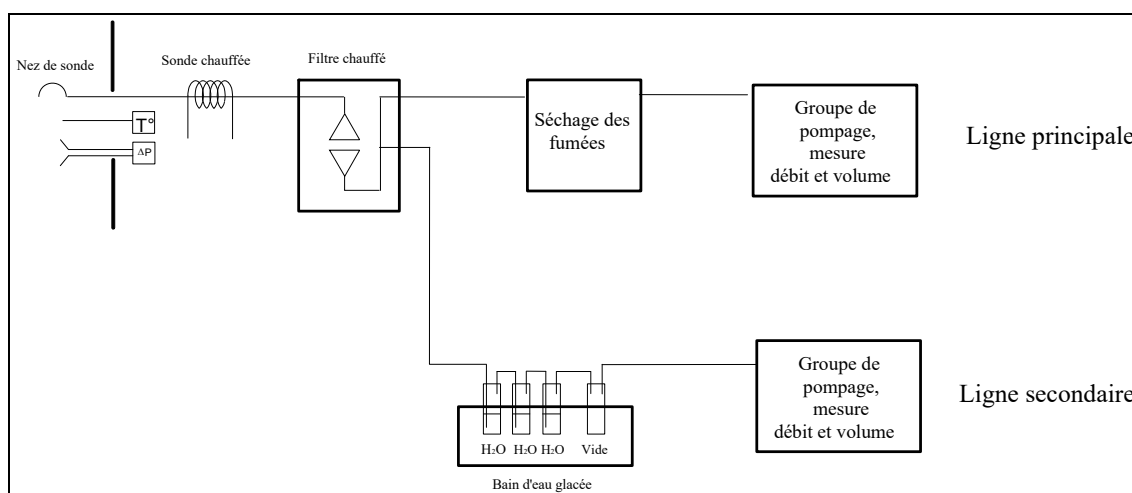
- les barboteurs destinés à capter le formaldéhyde doivent être placés en dérivation du flux principal afin de limiter le débit au travers de ceux-ci à 2 litres par minute.

### 3.5.2 Train de prélèvement

Le train de prélèvement est constitué de :

- un nez de sonde de diamètre connu (résolution 0.1 mm)
- une sonde chauffée à une température de 120 à 130 °C
- un filtre chauffé à une température de 120 à 130 °C
- un T permettant une division de débit chauffé à une température de 120 à 130 °C
- la ligne principale est ensuite composée de :
  - un système destiné à éliminer l'humidité des fumées
  - un système de pompage et de mesure de débit et de volume destiné à régler l'isocinétisme
- la ligne secondaire est composée de :
  - au minimum 3 barboteurs contenant la solution d'absorption. Ces barboteurs sont placés dans un bain d'eau glacée
  - un système destiné à éliminer l'eau résiduelle (option)
  - un système de pompage et de mesure de volume réglé à un débit fixe

#### Exemple de train de prélèvement (isocinétisme)



### 3.5.3 Matériau

Les matériaux en contact avec les fumées doivent être exclusivement composés de pyrex, titane, téflon ou monel et ce jusqu'aux barboteurs inclus.

### 3.5.4 Prélèvement

Les règles de bonne pratique et les exigences du prélèvement HCl en isocinétisme s'appliquent et plus particulièrement :

- vérification de l'étanchéité du train de prélèvement (principal et secondaire) avant et après l'essai
- réalisation du prélèvement en plusieurs points/axes en fonction du diamètre du conduit, la durée du prélèvement étant identique en chaque point
- maintien de l'isocinétisme avec une tolérance de -5 à +15 %

### 3.5.5 Durée de l'échantillonnage

Si la durée de prélèvement n'est pas indiquée dans le permis d'environnement, celle-ci doit être de 30 minutes au minimum.

La durée de prélèvement en chacun des points doit être de 5 minutes au minimum.

La durée de prélèvement doit également être suffisante afin d'atteindre une limite de quantification du résultat final (en mg/Nm<sup>3</sup>sec) de 10 fois inférieure à la valeur du permis d'environnement.

En cas de fonctionnement cyclique (moins de 30 minutes), la durée du prélèvement, doit correspondre à un nombre entier de cycles.

### 3.5.6 Récupération des échantillons

A la fin du prélèvement, la (les) pièce(s) de verrerie située(s) entre le T et le premier barboteur doi(ven)t être rincée(s) à l'eau distillée (qualité milli-Q). Ce rinçage est ajouté au premier barboteur.

Les différents barboteurs sont transférés dans deux flacons de stockage :

- le premier reprend les premiers barboteurs et le rinçage verrerie
- le second reprend le dernier barboteur

Ceci représente un échantillon.

Afin d'éviter toute contamination, il est toujours préférable que cette opération soit réalisée au laboratoire que sur site.

## 3.6 Assurance qualité

### 3.6.1 Blanc de site

Pour chaque campagne, un blanc est réalisé. Il consiste à monter le train de prélèvement, réaliser le test d'étanchéité et rincer la (les) pièce(s) de verrerie située(s) entre le filtre chauffé ou le T du train de prélèvement et le premier barboteur. Il n'est pas nécessaire de placer la sonde dans le conduit.

La valeur de ce blanc, exprimée en mg/Nm<sup>3</sup>sec, doit être dix fois inférieure à la valeur limite du permis d'environnement. Si la valeur mesurée est inférieure au blanc, le résultat final doit être exprimé comme étant inférieur ou égal à ce blanc.

### 3.6.2 Rendement d'absorption

Pour chaque essai, le dernier barboteur doit être analysé séparément afin de s'assurer de l'efficacité de l'absorption dans le train de prélèvement. La valeur (en mg/Nm<sup>3</sup>sec) dans le dernier barboteur doit être inférieure à 5% de la valeur totale mesurée.

Si le résultat obtenu est loin de la valeur limite imposée par le permis, le résultat peut être accepté ; par contre, s'il est proche, le fonctionnaire dirigeant (chargé de la surveillance au Département de la Police et des Contrôles) ou son délégué, peut prendre la décision de faire recommencer l'essai.

### 3.7 Remarques

- L'eau contenue dans les fumées va se condenser dans le premier barboteur. En fonction de l'humidité des fumées et du volume de prélèvement, il peut être nécessaire d'ajouter un barboteur supplémentaire vide en première position (on aura alors 4 barboteurs en série). Cela va permettre de capter l'eau de condensation au niveau du premier barboteur et d'éviter que les barboteurs contenant la solution d'absorption ne soient trop remplis et débordent.
- Entre 2 prélèvements consécutifs sur un même conduit, seuls les barboteurs sont échangés.
- Le choix des volumes et type de barboteurs reste libre. Il faut cependant veiller à ce que la tige plonge suffisamment dans la solution (minimum 2 cm) afin d'assurer une bonne absorption
- L'utilisation du filtre non-chauffé dans la cheminée (in-stack) est proscrite lorsque les fumées sont saturées en eau.
- Les exigences lors du prélèvement pour le HCl et le formaldéhyde étant les mêmes, il est possible de réaliser l'analyse du HCl et du formaldéhyde sur un même échantillon pour autant que les exigences par rapport à la valeur limite d'émission puissent être satisfaites lors de la division de la solution d'absorption.

### 3.8 Cas particuliers

Il n'est pas toujours possible de respecter l'ensemble des exigences des normes de prélèvement notamment en fonction de la configuration des conduits dans certaines installations.

- Afin d'éviter les vibrations, certaines cheminées ont été équipées d'un noyau plein. La section de mesure a donc la forme d'une couronne. S'il faut réaliser un prélèvement en isocinétisme, il n'est pas possible de réaliser un balayage en différents points suivant 2 axes. Dans ce cas, le prélèvement peut être réalisé en un point fixe au centre de la couronne mais évidemment en respectant l'isocinétisme.
- La norme EN 15259 exige de vérifier l'absence de giration ou autre dans le conduit en faisant varier l'inclinaison du pitot lors de l'établissement du spectre de vitesse. Si un flux oblique est constaté (par exemple 45 °C), un prélèvement en isocinétisme doit être réalisé en inclinant le nez de sonde à 45 °C de manière à ce que la surface interceptée par le nez soit perpendiculaire au flux.

## 4 ANALYSE

### 4.1 Méthode à la pararosaniline

#### 4.1.1 Principe général

Les gaz sont collectés dans 3 barboteurs contenant de l'eau de haute pureté. Le formaldéhyde présent dans les émissions est très soluble dans l'eau pure. L'eau contenant le formaldéhyde est alors analysée par la méthode à la pararosaniline.

Le formaldéhyde présent dans l'eau réagit avec la pararosaniline acide, puis avec le sulfite de sodium pour former un chromophore de couleur pourpre. L'intensité de la couleur, mesurée par spectrophotométrie à 570 nm permet d'établir la concentration précise de formaldéhyde dans l'échantillon. La limite de quantification de la méthode est de 0.1 µg/ml

La présence de sulfites et de cyanures dans la solution à analyser interfèrent sur la méthode.

De même que celle de l'hexaméthylènetétramine car cette substance libère du formaldéhyde par hydrolyse

#### 4.1.2 Conservation

Les échantillons doivent être analysés dans la semaine qui suit l'échantillonnage. Ils sont conservés à 4 °C avant l'analyse.

#### 4.1.3 Appareillage et matériels utilisés

- Balance analytique, permettent de peser avec une précision de 0.1 mg
- Spectrophotomètre UV-Vis
- Cuvettes de 1 cm
- Verrerie courante de laboratoire (pipettes, jaugés,...)

#### 4.1.4 Réactifs utilisés

- Eau ultra-pure de type eau milliQ
- Acide chlorhydrique à 37%, pour analyse
- Formaldéhyde, solution à ~37 % dans l'eau (ex. Sigma-Aldrich réf. 25-254-9)
- Formaldéhyde certifié, ~37 % dans l'eau, stabilisé avec du méthanol (ex. Sigma-Aldrich réf. 47083-U)
- Solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (1 g/l) : placer 0,1g dans un jaugé de 100 ml et porter au trait avec de l'eau milliQ. Utiliser une solution neuve chaque jour.
- Solution de pararosaniline : peser 0.16 ± 0.001 g de pararosaniline (95 %). Ajouter 25 ml d'eau milliQ. Ajouter lentement 20 ml d'HCl, puis agiter 4 heures avec un barreau magnétique. Jauger alors à 100 ml avec de l'eau milliQ. La solution se garde 6 mois à température ambiante dans un flacon hermétique.

#### 4.1.5 Solutions d'étalonnage et de contrôle qualité

- Solution mère de formaldéhyde à 1000 ppm. Cette solution doit être titrée par la méthode au sulfite de sodium afin de déterminer sa concentration exacte (cfr point 4.1.6.)

Prélever 680 µl de solution de formaldéhyde à 37 % et jauger à 250 ml avec de l'eau milliQ. La solution est stable 1 an à t° ambiante pour autant que le récipient soit hermétique.

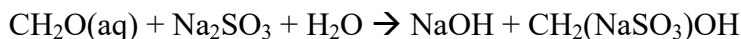
- Solution fille de formaldéhyde à 100ppm : diluer 0,5ml de solution mère dans un jaugé de 5 ml et mettre à niveau avec de l'eau milliQ. La solution est stable 4 semaines au frigo.
- Solution mère de formaldéhyde certifié à 1000 ppm.

Prélever 680 µl de solution de formaldéhyde certifié et jauger à 250 ml avec de l'eau milliQ. La solution est stable 1 an à t° ambiante pour autant que le récipient soit hermétique.

- Solution fille de formaldéhyde certifié à 100 ppm : diluer 0.5 ml de solution mère dans un jaugé de 5 ml et mettre à niveau avec de l'eau milliQ. La solution est stable 4 semaines au frigo.

#### 4.1.6 Titrage de la solution mère de formaldéhyde

La concentration exacte de la solution mère de formaldéhyde est déterminée par la méthode écrite par Walker J. F. Cette méthode est basée sur la réaction suivante :



Le NaOH formé est titré par HCl.

##### 4.1.6.1 Réactifs

- Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.1 M : Peser 12.6 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> anhydre et compléter à 1 litre avec de l'eau milliQ.
- Ethanol 50 % : Placer 62.5 ml d'éthanol à 96 % dans une burette et ajouter 57.5 ml d'eau milliQ.
- Indicateur thymolphtaléine : Peser 0.1 g d'indicateur et l'amener à 100 ml avec une solution d'éthanol à 50 %.
- HCl 0.1 N : utiliser une solution Titrisol toute faite.

##### 4.1.6.2 Procédure de titration

- Placer 25 ml de la solution Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.1 M dans un berlin ; ajouter quelques gouttes d'indicateur jusqu'à ce que la solution devienne bleue ; ajouter quelques gouttes de HCl 1 M pour que la solution redevienne incolore.
- Prélever 25 ml de la solution mère de formaldéhyde et les ajouter au sulfite de sodium. Attendre 5 minutes
- Titrer en retour avec HCl 0.1 N jusqu'à ce que la solution devienne bleue en agitant le berlin.
- Noter le volume d'HCl utilisé



### 4.1.6.3 Détermination de la concentration de la solution mère

La concentration en formaldéhyde est calculée comme suit :

Concentration en formaldéhyde (mg/l) :  
(molarité HCl x ml de HCl x MMformaldéhyde/25) x 1000

## 4.1.7 Mode opératoire

### 4.1.7.1 Préparation des solutions étalons

Dans des jaugés de 10 ml, introduire respectivement 0, 25, 50, 100 et 200µl de la solution fille de formaldéhyde à 100 ppm et mettre au trait de jauge avec de l'eau milliQ.

Ces solutions étalons correspondent respectivement à 0 - 0.25 - 0.50 - 1 et 2 µg/ml en formaldéhyde. Ces solutions sont préparées à chaque jour d'analyse.

### 4.1.7.2 Préparation de la solution QC

Dans un jaugé de 10 ml, introduire 50 µl de la solution fille de formaldéhyde certifié (4.1.5) et mettre au trait de jauge avec de l'eau MilliQ. Cette solution correspond à une concentration en formaldéhyde de 0.5 µg/ml. Cette solution est préparée à chaque jour d'analyse. Porter la valeur du QC en carte de contrôle

### 4.1.7.3 Mesure

Dans une cuvette de 1 cm, placer 2.5 ml d'échantillon suivi de 0.25 ml de pararosaniline. Boucher la cuvette et agiter la cuvette en la retournant une dizaine de fois (au moins 30 secondes).

Ajouter alors 250 µl de la solution de sulfite de sodium (4.1.6.1.), boucher à nouveau la cuvette et l'agiter pendant au moins 30 secondes.

Laisser la coloration se développer pendant 1 heure.

Mesurer alors l'absorbance à 570 nm (le 0 de l'appareillage doit être ajusté avec de l'eau milliQ au préalable).

Si le résultat ne se situe pas dans le domaine de la droite d'étalonnage, diluer l'échantillon en conséquence et recommencer l'extraction.

Pour la courbe d'étalonnage, procéder comme ci-dessus en remplaçant l'échantillon par les solutions étalons (4.1.7.1).

Passer la solution QC (4.1.7.2) tous les 10 ou 12 échantillons.

#### 4.1.8 Calcul

Après les 60 minutes de développement de la couleur, lire les absorbances des standards et des échantillons au spectrophotomètre. La courbe d'étalonnage est calculée en régression linéaire.

Dans une feuille Excel, porter en ordonnées les concentrations des solutions étalons et en abscisses les valeurs d'absorbance correspondantes. Calculer les différents paramètres de la régression (pente, ordonnée, coefficient de corrélation,...).

Déterminer ensuite la teneur en formaldéhyde (en  $\mu\text{g/ml}$ ) sur des échantillons inconnus à partir des valeurs d'absorbance obtenues.

Introduire également le point du contrôle qualité du jour.

Dans le cadre des émissions de source fixe, les volumes des deux premiers barboteurs du train de prélèvement sont rassemblés en un échantillon dans un jaugé. Le 3<sup>ème</sup> barboteur est analysé séparément de façon à s'assurer que l'efficacité de l'absorption est supérieure à 95 % dans les 2 premiers barboteurs.

Si le résultat obtenu est loin de la valeur limite imposée par le permis, le résultat peut être accepté ; par contre, s'il est proche, le fonctionnaire dirigeant (chargé de la surveillance au Département de la Police et des Contrôles) ou son délégué, peut prendre la décision de faire recommencer l'essai.

La concentration de formaldéhyde dans les barboteurs est calculée par la formule :

Concentration totale (mg) :

Conc. ( $\mu\text{g/ml}$ ) x volume du jaugé x facteur de dilution x 0.001

Les concentrations des 2 jaugés sont additionnées.

La concentration en formaldéhyde dans le gaz de cheminée est calculée par la formule :

Concentration ( $\text{mg/Nm}^3\text{sec}$ ) : conc. totale (mg)/ volume gaz sec

#### 4.1.9 Avertissement

Des protections adéquates, par exemple gants de protection, masque ou lunettes de sécurité et blouse de laboratoire sont indispensables pour manipuler l'acide chlorhydrique concentré.

## 4.2 Méthode AHMT

### 4.2.1 Principe général

Les gaz sont collectés dans 3 barboteurs contenant de l'eau de haute pureté. Le formaldéhyde présent dans les émissions est très soluble dans l'eau pure. L'eau contenant le formaldéhyde est alors analysée par la méthode AHMT (4-amino-3-hydrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazole)

L'AHMT réagit spécifiquement avec les aldéhydes en milieu aqueux très alcalin pour former un intermédiaire non coloré qui est oxydé immédiatement par l'oxygène atmosphérique pour donner un dérivé tétrazine pourpre.

L'intensité de la couleur, mesurée par spectrophotométrie à 550 nm permet d'établir la concentration précise en formaldéhyde dans l'échantillon.

Il n'y a pas d'interférence constatée avec les constituants habituels des gaz de cheminées tels que l'acide formique, les amines, l'ammoniac, l'acide acétique, le phénol, l'oxyde d'azote, le dioxyde de soufre et l'urotropine.

La limite de quantification de la méthode est de 0.1 µg/ml

Les autres aldéhydes peuvent réagir aussi avec l'AHMT mais, à la longueur d'onde de mesure, leur réponse est beaucoup plus faible que celle du formaldéhyde.

Toutefois cette méthode est à éviter en présence de teneurs importantes en autres aldéhydes.

### 4.2.2 Conservation

Les échantillons doivent être analysés dans la semaine qui suit l'échantillonnage. Ils sont conservés à 4 °C avant l'analyse.

### 4.2.3 Appareillage et matériels utilisés

- Balance analytique, permettent de peser avec une précision de 0.1 mg
- Spectrophotomètre UV-Vis
- Cuvettes de 1 cm
- Verrerie courante de laboratoire (pipettes, jaugés,...)

### 4.2.4 Réactifs utilisés

Utiliser exclusivement des réactifs de qualité analytique reconnue.

- Eau ultra-pure de type eau milliQ
- Formaldéhyde, solution à ~37 % dans l'eau (ex. Sigma-Aldrich réf. 25-254-9)
- Formaldéhyde certifié, ~37 % dans l'eau, stabilisé avec du méthanol (ex. Sigma-Aldrich réf. 47083-U)
- Solution de NaOH 2 N : 40 g de pastilles de NaOH sont placés dans un jaugé de 500ml et la mise au trait se fait avec de l'eau milliQ
- Solution d'AHMT : peser 0.5 g d'AHMT dans 100 ml de NaOH 2 N. La solution se garde 2 heures maximum.

#### 4.2.5 Solutions d'étalonnage et de contrôle qualité

- Solution mère de formaldéhyde à 1000 ppm. Cette solution doit être titrée par la méthode au sulfite de sodium afin de déterminer sa concentration exacte (cfr point 4.2.6.)

Prélever 680 µl de solution de formaldéhyde à 37 % et jauger à 250 ml avec de l'eau milliQ. La solution est stable 1 an à t° ambiante pour autant que le récipient soit hermétique.

- Solution fille de formaldéhyde à 2 ppm : diluer 1 ml de solution mère ci-dessus dans un jaugé de 500 ml et mettre à niveau avec de l'eau milliQ. La solution est stable 1 semaine au frigo.

- Solution mère de formaldéhyde certifié à 1000 ppm.

Prélever 680 µl de solution de formaldéhyde certifié et jauger à 250 ml avec de l'eau milliQ. La solution est stable 1 an à t° ambiante pour autant que le récipient soit hermétique.

- Solution fille de formaldéhyde certifié à 2 ppm : diluer 1 ml de solution mère ci-dessus dans un jaugé de 500 ml et mettre à niveau avec de l'eau milliQ. La solution est stable 1 semaine au frigo.

#### 4.2.6 Titrage de la solution mère de formaldéhyde

La concentration exacte de la solution mère de formaldéhyde est déterminée par la méthode reprise au paragraphe 4.1.6.

#### 4.2.7 Mode opératoire

##### 4.2.7.1 Préparation des solutions étalons

Dans des jaugés de 100 ml, introduire respectivement 5, 10, 20 et 50 ml de la solution fille de formaldéhyde à 2 mg/l et jauger avec de l'eau milliQ. Ces solutions correspondent respectivement à des concentrations de 0.1 – 0.2 – 0.4 et 1.0 µg/ml. Ces solutions sont préparées à chaque jour d'analyse.

##### 4.2.7.2 Préparation de la solution QC

Dans un jaugé de 100 ml, introduire 10 ml de la solution fille de formaldéhyde certifié et mettre au trait de jauge avec de l'eau milliQ. Cette solution correspond à une concentration en formaldéhyde de 0.2 µg/ml. Cette solution est préparée à chaque jour d'analyse.

Porter la valeur du QC en carte de contrôle

##### 4.2.7.3 Mesures (oxydation à l'air)

Pour la courbe.

Prendre une série de 8 petits barboteurs.

Dans le 1<sup>er</sup> barboteur, mettre 30 ml d'eau milliQ qui va servir à tester l'air entrant dans le circuit.

Dans le 2<sup>ème</sup> barboteur, mettre 15 ml d'eau milliQ qui va servir de point 0 de la courbe.

Dans les 3,4,5 et 6<sup>ème</sup> barboteurs, introduire respectivement 15 ml de chacune des solutions de formaldéhyde préparées (4.2.7.1.).



Dans le 7<sup>ème</sup> barboteur, mettre 15 ml de la solution fille de formaldéhyde à 2 mg/l.  
Dans le 8<sup>ème</sup> barboteur : remplir de silicagel sec pour protéger la pompe.  
Les concentrations en formaldéhyde au niveau de la courbe sont donc : 0 – 0.1 – 0.2 - 0.4 - 1.0 et 2.0 µg/ml.

Ajouter aux barboteurs n°2 à n°7, 15 ml de solution d'AHMT  
Relier les barboteurs entre eux à l'aide de ponts en verre et de pinces Rotulex.

A l'aide d'une pompe de type Gillair3 ajustée à un débit de 2 l/min, faire un test d'étanchéité du circuit en bouchant l'entrée du 1<sup>er</sup> barboteur et mettre la pompe en route ; le test est bon s'il n'y a pas de bullage dans les barboteurs et qu'on entend la pompe s'arrêter.

Si le test de fuite est bon, procéder à l'oxydation. A l'aide de la même pompe, pomper pendant 30 minutes à 2 l/min.

Immédiatement après la réaction, transférer le blanc et les échantillons dans des cuvettes de 1 cm et lire les absorbances des standards au spectrophotomètre à 550 nm.

#### Pour les échantillons.

Procéder de la même manière que pour la courbe, en remplaçant les 15 ml de solution étalon par 15 ml d'échantillon. Il faut oxyder maximum 8 échantillons à la fois pour limiter la perte de charge sur la pompe (cela peut être ajusté en fonction du type de pompe).

Placer un QC (4.2.7.2.) dans chaque série d'échantillons.

### **4.2.8 Calcul**

La courbe d'étalonnage est calculée en régression linéaire.

Dans une feuille Excel, porter en ordonnées les concentrations des solutions étalons et en abscisses les valeurs d'absorbance correspondantes. Calculer les différents paramètres de la régression (pente, ordonnée, coefficient de corrélation,...).

Déterminer ensuite la teneur en formaldéhyde (en µg/ml) sur des échantillons inconnus à partir des valeurs d'absorbance obtenues.

Introduire également le point du contrôle qualité du jour.

Si le résultat ne se situe pas dans le domaine de la droite d'étalonnage, diluer l'échantillon en conséquence et recommencer la réaction.

Dans le cadre des émissions de source fixe, les volumes des deux premiers barboteurs du train de prélèvement sont rassemblés en un échantillon. Le 3<sup>ème</sup> barboteur est analysé séparément de façon à s'assurer que l'efficacité de l'absorption est supérieure à 95 % dans les 2 premiers barboteurs.

Si le résultat obtenu est loin de la valeur limite imposée par le permis, le résultat peut être accepté ; par contre, s'il est proche, le fonctionnaire dirigeant (chargé de la surveillance au Département de la Police et des Contrôles) ou son délégué, peut prendre la décision de faire recommencer l'essai.

La concentration de formaldéhyde dans les barboteurs est calculée par la formule :

Concentration totale (mg) :

Conc. ( $\mu\text{g/ml}$ ) x volume du jaugé x facteur de dilution x 0.001

Les concentrations des 2 jaugés sont additionnées.

La concentration en formaldéhyde dans le gaz de cheminée est calculée par la formule :

Concentration ( $\text{mg/Nm}^3\text{sec}$ ) : conc. totale (mg)/ volume gaz sec

## **5 RAPPORT D'ESSAIS**

Le contenu du rapport devra, outre le résultat final, reprendre notamment:

- La référence à la présente méthode
- l'identification de l'installation
- l'identification complète de l'échantillon
- la date de prélèvement
- la période de prélèvement
- le volume de gaz prélevé
- la concentration (ramenée en  $\text{mg/Nm}^3\text{sec}$ ) dans le dernier barboteur
- la valeur du blanc
- la concentration en oxygène dans le conduit lorsque le résultat doit être exprimé à un taux d'oxygène de référence
- tout écart aux prescriptions des normes et à la présente méthode
- le coefficient de correction au taux d'oxygène de référence (si une correction est appliquée)
- les détails opératoires non prévus dans la norme, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.

Et en cas de prélèvement en isocinétisme :

- le nombre de points/axes sur lesquels le prélèvement a été effectué
- la durée effective de prélèvement
- le volume prélevé au niveau de la ligne principale
- le diamètre du nez de sonde
- le rapport d'isocinétisme
- la vitesse des gaz dans le conduit
- la température du conduit
- le taux d'humidité

## 6 RÉFÉRENCES

**NBN EN 15259** : Qualité de l'air – Mesurage des émissions de sources fixes – Exigences relatives aux sections et aux sites de mesurage et relatives à l'objectif, au plan et au rapport de mesurage.

**ISO/DIN 9096** : Air Quality-Stationary source emission. Determination of concentration and mass flow rate of particulate material in gas ducts.

**ISO 10780** : Emissions des sources fixes- Mesurage de la vitesse et du débit-volume des courants gazeux dans des conduites.

**EN 13284-1** : Emissions de sources fixes – Détermination manuelle de la concentration en masse de poussières

**EN 1911** : Emissions de sources fixes – Détermination de la concentration massique des chlorures exprimés en HCl

**EPA 316** : Sampling and Analysis for Formaldehyde emissions from Stationary Sources in the Mineral Wool and Wool Fiberglass Industrie

<https://www3.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-316.pdf>

**CMA- LUC/III/004 (2012)** : Bepaling van het gehalte gasvormig formaldehyde in het gaskanaal

[https://esites.vito.be/sites/reflabos/2015/Online%20documenten/LUC\\_III\\_004.pdf](https://esites.vito.be/sites/reflabos/2015/Online%20documenten/LUC_III_004.pdf)

**CEN/TC 264/WG 40** : Stationary Source Emissions- Determination of the Mass Concentration of Formaldehyde – Manual Method (2017)

**VDI 3862-4** : Gaseous emission measurement. Measurement of formaldehyde by the AHMT method

A-1-6 – EMISSIONS ATMOSPHERIQUES : PRELEVEMENT ET ANALYSE DU FORMALDEHYDE.....		1
1	OBJET.....	1
2	DOMAINE D'APPLICATION.....	1
3	ECHANTILLONNAGE.....	1
3.1	Principe général.....	1
3.2	Solution d'absorption.....	1
3.3	Méthodes de prélèvement.....	2
3.4	Prélèvement à débit fixe.....	2
3.4.1	Principe général.....	2
3.4.2	Train de prélèvement.....	2
3.4.3	Matériau.....	3
3.4.4	Prélèvement.....	3
3.4.5	Durée de l'échantillonnage.....	3
3.4.6	Récupération des échantillons.....	3
3.5	Prélèvement en isocinétisme.....	3
3.5.1	Principe général.....	3
3.5.2	Train de prélèvement.....	4
3.5.3	Matériau.....	4
3.5.4	Prélèvement.....	4
3.5.5	Durée de l'échantillonnage.....	5
3.5.6	Récupération des échantillons.....	5
3.6	Assurance qualité.....	5
3.6.1	Blanc de site.....	5
3.6.2	Rendement d'absorption.....	5
3.7	Remarques.....	6
3.8	Cas particuliers.....	6
4	ANALYSE.....	7
4.1	Méthode à la pararosaniline.....	7
4.1.1	Principe général.....	7
4.1.2	Conservation.....	7
4.1.3	Appareillage et matériels utilisés.....	7
4.1.4	Réactifs utilisés.....	7
4.1.5	Solutions d'étalonnage et de contrôle qualité.....	8
4.1.6	Titration de la solution mère de formaldéhyde.....	8
4.1.7	Mode opératoire.....	9
4.1.8	Calcul.....	10
4.1.9	Avertissement.....	10
4.2	Méthode AHMT.....	11
4.2.1	Principe général.....	11
4.2.2	Conservation.....	11
4.2.3	Appareillage et matériels utilisés.....	11
4.2.4	Réactifs utilisés.....	11
4.2.5	Solutions d'étalonnage et de contrôle qualité.....	12
4.2.6	Titration de la solution mère de formaldéhyde.....	12
4.2.7	Mode opératoire.....	12
4.2.8	Calcul.....	13
5	<b>RAPPORT D'ESSAIS</b> .....	14
6	<b>RÉFÉRENCES</b> .....	15