



LIDAR DIAL et autres techniques optiques de surveillance industrielle et environnementale

Emeric FREJAFON
emeric.frejafon@ineris.fr

Institut national de l'environnement
industriel et des risques



INERIS

Sommaire

- Présentation (succinte...) de l'INERIS
- Les instruments à long trajet optique
 - DOAS : principe de mesure et applications
 - SOF : principe de mesure et applications
 - LIDAR DIAL : - principe de mesure, optimisations "terrain"
 - applications environnementales
 - applications industrielles
- Autres outils optiques face à des besoins réglementaires
 - Enjeux forts (COV, nanoparticules, aérosol) : LDAR, LIBS
- Conclusion et perspectives

Homme



Santé
Sécurité

Sites industriels
ou naturels

Impacts
environnementaux
Aléas

Environnement

Risques chroniques



Risques accidentels



Risques Sols/Sous-sols



Expérimentation

Laboratoire

Pilote

Essais en grand

Sites, Usines

REX après accidents

Modélisation

Recherche

- * publique
- * partenariale
- * Europe

Prestations

- * Appui technique
- Pouvoirs Publics
- * Entreprises
- * Collectivités

Analyses

Études

Dossiers réglementaires
ICPE
Analyses critiques

Conseils

Gestion des Risques
QHSE

Audits

Veille réglementaire

Logiciels
Bases de Données

Certification
ATEX, TMD, Explosifs

Formation



Objectifs DRC : maîtriser les risques

Impacts des activités économiques :

- ↳ pour la santé humaine, les écosystèmes et les biens ;
- ↳ en fonctionnement normal, en situation post-accidentelle, et sur les sites pollués

Nos missions

- Evaluation des risques des faibles doses à long terme des substances et radiations non ionisantes
 - danger pour l'homme
 - danger pour les écosystèmes
 - modélisation multicompartiments et mesure du devenir des polluants à différentes échelles (local à continental)
- ⇒ Contribuer, au niveau national, à la mise en œuvre de la législation européenne relative aux substances chimiques
- Surveillance des substances dans l'environnement (métrologie et modélisation des émissions à la source et dans les milieux)
 - développement de méthodes (sols, déchets, eau et air)
 - analyse d'incertitude et qualité de la mesure
 - normalisation au niveau national et international
- Economie de production et consommation durable

Moyens et productions à la DRC

- 16 unités sur les maillons de l'évaluation de l'impact.
- des « projets » transverses : nanoparticules, métrologie,
- 120 ingénieurs et Chercheurs, 70 techniciens
- Des moyens expérimentaux
- Des équipements de terrain et des logiciels de prévision des impacts
- Un budget recherche issus des ministères, ANR, Europe, Privé ~ 5 à 7 M€
- Coordination de 5 FP, 10 (ANR, ADEME, AFSSET) en moyenne annuelle
- Production scientifique annuelle :
 - 40 publications ISI, au moins autant non ISI et proceeding
 - plus de 100 communications orales, posters...
 - 1 brevet ou une enveloppe



Des équipements d'essai et de recherche

- Animalerie (inhalation, toxicologie de la reproduction)
- Laboratoires d'essai sur animaux terrestres et aquatiques
- laboratoires de biochimie
- Mésocosmes
- Microscope à Balayage pour l' Environnement
- Boucle d'intercalibration pour la qualité de l'air
- Galerie d 'essai pour analyseurs à long trajet optiques
- Installations de simulation d 'effluents industriels (essais interlaboratoires, validation de méthodes)



Des outils de mesure et d'analyse

- 1 laboratoire d'évaluation d'analyseurs de gaz
- Des Chambres d'exposition et 1 laboratoire d'analyse de COV
- Des laboratoires d'analyses organiques & inorganiques air/sol/eau
- Des camions laboratoire pour mesure « émissions »
- 1 remorque pour mesure des composés odorants
- 1 camion et 1 remorque équipés pour des mesures « air ambient »
- Des techniques optiques : LIDAR, LIBS, DOAS, SOF, FTIR, Th IR
- Des moyens de mesures gaz/particules/nano

... et de prévision

- Une plate forme de modélisation
- Prev'air, outil national de prévision de la qualité de l'air
- Des modèles Pharmaco/toxicocinétique

INERIS

Approches et métiers

Connaître la chaîne qui va des installations ou des substances à l'homme et aux milieux.

Par des observations et mesures de terrain



⇒ Associées à des modèles et des expertises

↻ Mis au point par des recherches numériques et expérimentales.

Trois axes de compétence :

- Physique et chimie des milieux : métrologie, modélisation du transport atmosphérique et des interactions
- Impacts sur le vivant : toxicologie et écotoxicologie
- Risque et développement des territoires ; exposition de l'homme et durabilité du développement.

INERIS-DRC : 4 pôles et 8 axes de recherche

Pôle VIVA : Dangers et Impact sur le Vivant

34 ingénieurs, 14 techniciens, 10 thèses, 5 post-doctorats

3 HDR

Axe Eco-Toxicologie

Axe Toxicologie

Pôle DECI : Modélisation Environnementale et Décisions

19 ingénieurs, 10 techniciens, 3 thèses, 2 post-doctorats

Axe Modélisation de la qualité
de l'air

Axe Modélisation socio-
économique

Pôle RISK : Risque et technologies durables

25 ingénieurs, 5 techniciens, 5 thèses, 2 post-doctorats

Axe Évaluation du risque
sanitaire

Axe Procédés propres

Pôle CARA : Caractérisation de l'environnement

26 ingénieurs, 34 techniciens, 4 thèses, 2 post-doctorats

Axe Chimie de
l'environnement

Axe Métrologie de
l'environnement

INERIS

● **Modélisation de la qualité de l'air : CHIMERE et ses dérivés : Bertrand Bessagnet**

- Optimisation d'outils opérationnels prévision , exploitation des données d'observation
- Migration de CHIMERE du continental au local (urbain)
- Intégration de la dimension climatique dans les études de pollution atmosphérique

● **Analyse socio-économique : Jean-Marc Brignon**

- Développements de modèles intégrés climat-air et eau
- Analyse socio-économiques et coût-bénéfices de nouvelles technologies

● **Écotoxicologie (1 HDR) : Jean-Marc Porcher**

- Caractérisation de la contamination des milieux et de ses effets chez le poisson
- Effets biologique de substances chimiques sur le système endocrinien

● **Toxicologie (3 HDR): René de sèze, Alexandre Pery, F Bois**

- Effets biologiques et sanitaires des champs électromagnétiques
- Effets toxicologiques des produits chimiques
- Modélisation TK/TD et des changements d'échelle

● **Chimie de l'environnement : Eva Leoz**

- Métrologie et évolution des HAP
- Métrologie et évolution des AOS

● **Métrologie de l'environnement : Olivier Aguerre-Chariol**

- Développements métrologiques : polluants émergents, besoins émergents
- Exposition aux PUF et nanoparticules, étude du cycle de v

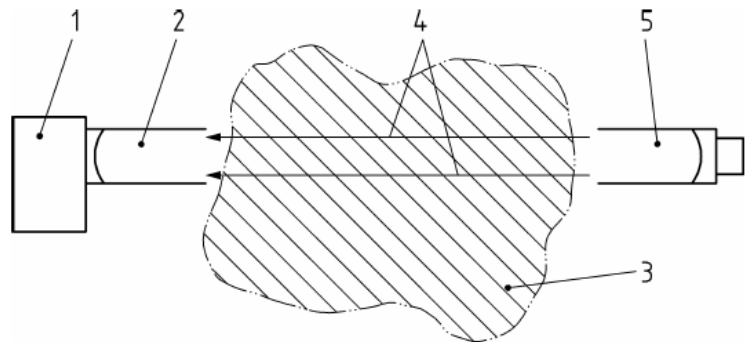
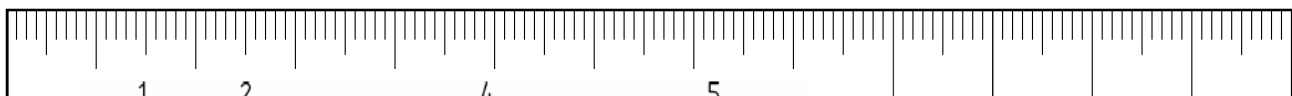
● **Évaluation des risques sanitaires : Olivier Bour/ Céline Boudet**

- Caractérisation et modélisation des processus et des transferts
- Caractérisation et modélisation intégrées des expositions multimédia
- Développement et validation de biomarqueurs d'exposition

● **Procédés propres et valorisation : Valerie Bert/ Benoit Hazebrouck**

- Comportement chimique des matériaux valorisables
- Technologies de décontamination/confinement ; Phytostabilisation-Phytoremediation
- Traitements (réduction, élimination) des effluents

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-L\sigma_i(\lambda)\bar{c})$$



- Key**
- 1 DOAS spectrometer
 - 2 Telescope for radiation collection
 - 3 Ambient air
 - 4 Monitoring path
 - 5 Radiation source with collimating optics

DOAS



Limite de détection ppb (*)		
Dioxyde de soufre	SO ₂	0,2
Dioxyde d'azote	NO ₂	0,6
Ozone	O ₃	0,6
Benzène	C ₆ H ₆	0,9
m-xylène	C ₈ H ₁₀	0,6
p-xylène	C ₈ H ₁₀	0,8
o-xylène	C ₈ H ₁₀	0,8
Toluène	C ₇ H ₈	0,8
Formaldéhyde	CH ₂ O	1,1
Phénol	C ₆ H ₅ -OH	0,3
Styrène	C ₈ H ₈	0,8
Acide nitreux	HNO ₂	0,9
Oxyde d'azote (**)	NO	1,5
Ammoniac (**)	NH ₃	3,5

nombreux autres gaz disponibles

* Seuils de détection mesurés sur une distance de 300 mètres.
 ** Sur 250 mètres

La spectrométrie d'absorption optique différentielle, connue sous son acronyme anglais DOAS, fait partie des méthodes de mesure à long trajet optique, utilisant un émetteur et un détecteur distants l'un de l'autre de plusieurs centaines de mètres.

Cette technique, décrite dans de nombreuses publications ou rapports, utilise les propriétés de certaines espèces chimiques telles que le radical NO₃, le radical hydroxyle OH, l'ozone, le dioxyde d'azote, le SO₂, le NO, le benzène... à absorber une partie du rayonnement lumineux dans le proche ultraviolet et le visible. Par ailleurs, ces molécules se caractérisent également par des structures d'absorption résolues distinguables de l'absorption continue du milieu. Cela se traduit par des sections efficaces spécifiques qui permettent d'identifier le constituant et d'en déterminer la concentration intégrée sur le trajet optique.

La technique DOAS utilise donc les propriétés optiques des molécules afin d'obtenir leurs concentrations respectives intégrées le long du trajet optique séparant l'émetteur du récepteur.

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-a(\lambda) \cdot c \cdot l) \quad D(\lambda) = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)$$



DOAS

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left(-a_R(\lambda) \cdot c_{LM} - a_M(\lambda) \cdot c_{AE} \cdot L + \sum_i -a_i(\lambda) \cdot c_i \cdot L\right) + S(\lambda)$$

and

$$I'_0(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-a_R(\lambda) \cdot c_{LM} - a_M(\lambda) \cdot c_{AE} \cdot L) + S(\lambda)$$

where

$I(\lambda, L)$ is the intensity of the radiation of wavelength λ incident on the receiver after passing the atmosphere along the monitoring path L ;

$I_0(\lambda)$ is the intensity of the radiation of wavelength λ emitted by the radiation source;

$I'_0(\lambda, L)$ is the initial intensity, taking into account broadband extinction by the measured constituent („differential initial intensity“);

a_R is the Rayleigh scattering coefficient in $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$;

c_{LM} is the density of the ambient air in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

a_M is the Mie scattering coefficient in $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$;

c_{AE} is the aerosol concentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

L is the length of the monitoring path in m;

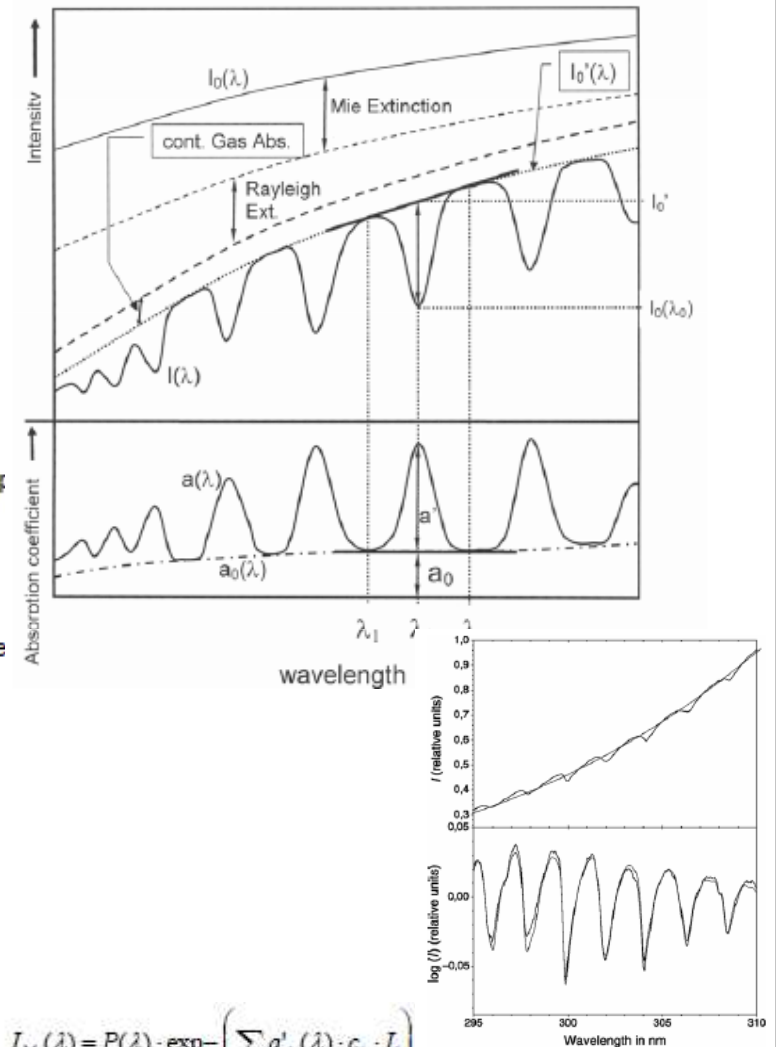
i is the consecutive count number of the analyzed constituent;

$a_i(\lambda)$ is the specific absorption coefficient of the constituent i at wavelength λ in $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$;

c_i is the concentration of the constituent i in $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

$S(\lambda)$ is the intensity of scattered solar radiation.

$$I'_0(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left(-a_R(\lambda) \cdot c_{LM} - a_M(\lambda) \cdot c_{AE} \cdot L + \sum_i a_{0i}(\lambda) \cdot c_i \cdot L\right) \cdot T(\lambda)$$



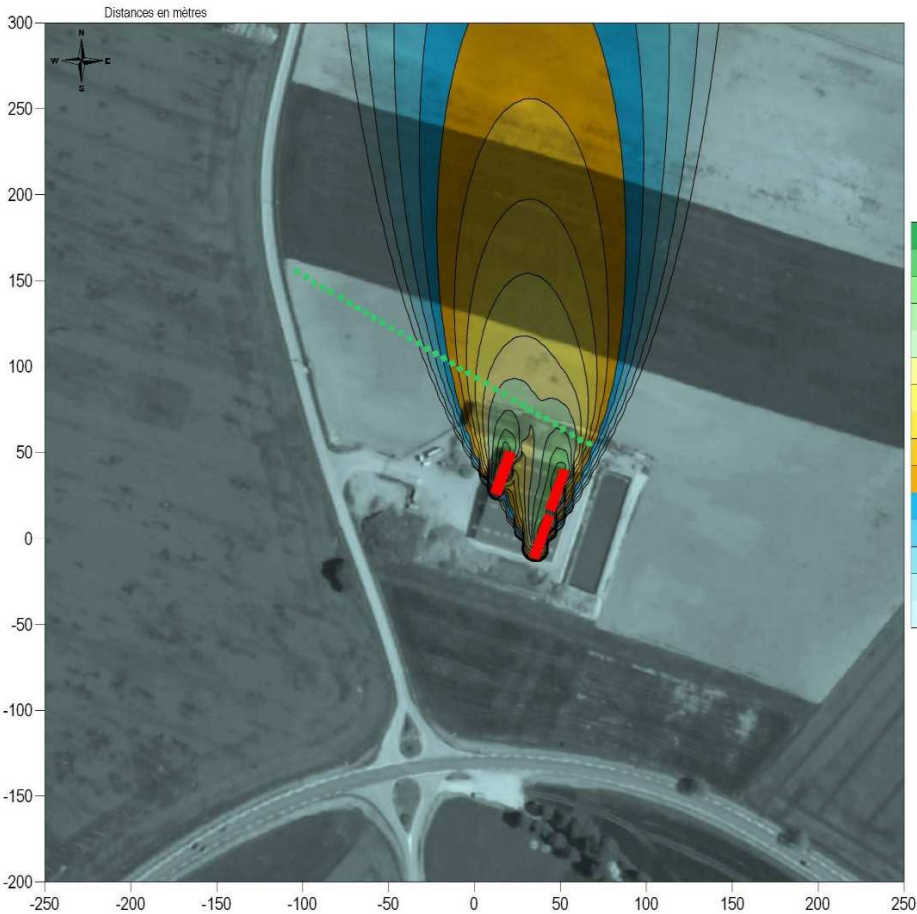
$$I_M(\lambda) = P(\lambda) \cdot \exp\left(-\sum_i a'_i(\lambda) \cdot c_i \cdot L\right)$$

$$P(\lambda) \approx \sum_{j=0}^k d_j \cdot \lambda^j$$

$$\chi^2 = (I_M(\lambda) - I(\lambda))^2 = \text{minimal}$$

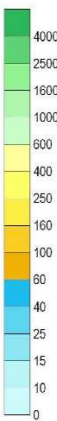
DOAS

dispersion d'ammoniac, vent de sud et une condition de stabilité thermique neutre (pour une émission globale arbitraire de 1 g/s)

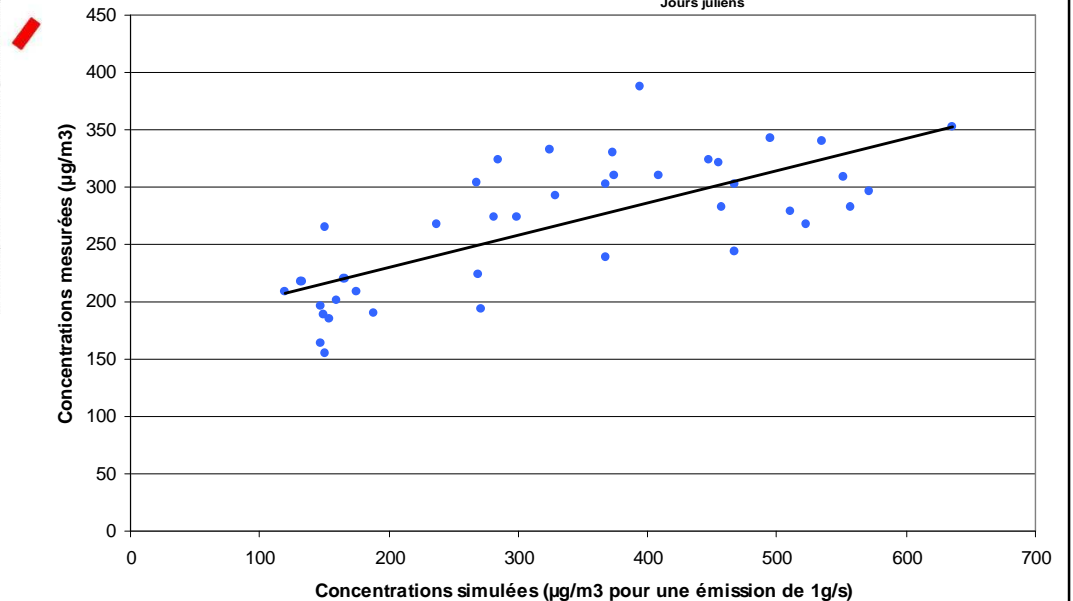
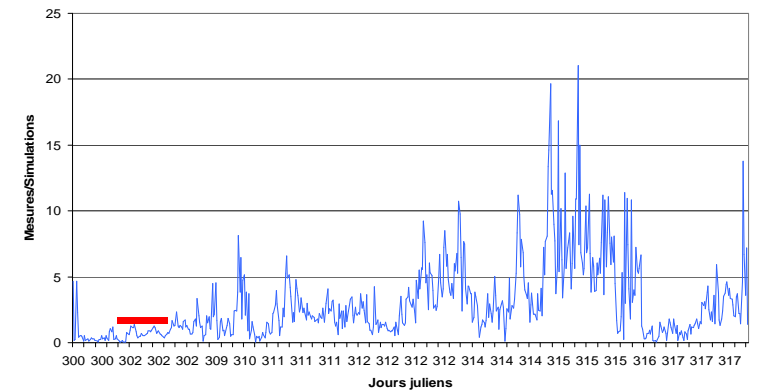
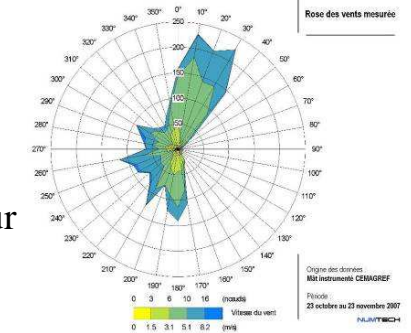


Concentrations en NH_3

$\mu\text{g}/\text{m}^3$

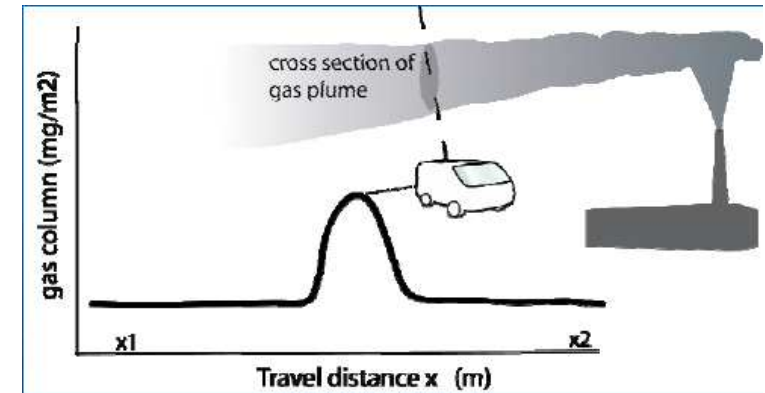
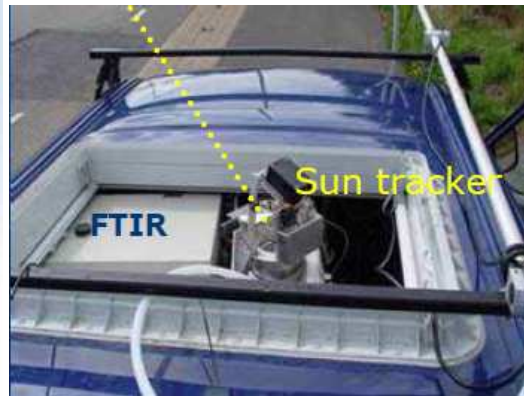
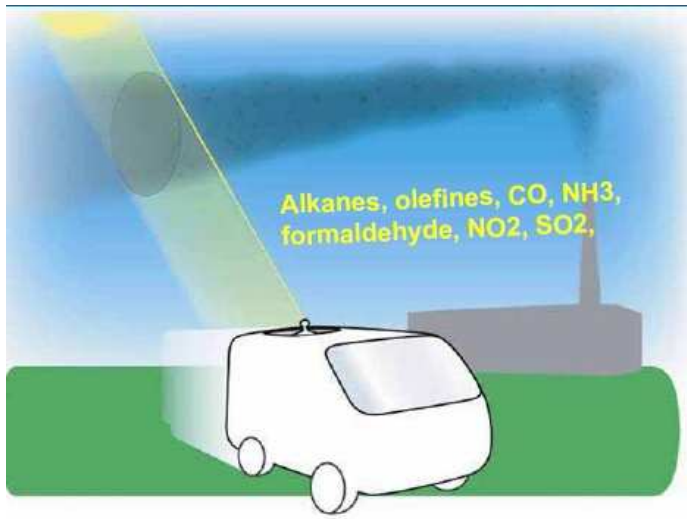


Domaine : 500 x 500 m²
 Résolution : 5 mètres
 Altitude : 1.5 mètre au dessus du sol
 Unité : $\mu\text{g}/\text{m}^3$
 Temps d'intégration : quart horaire
 Condition météorologique :
condition neutre, vent du sud
 Émission du site : 1 g/s



L'émission globale du site pour cette période peut donc être obtenue en multipliant le flux d'émission utilisé dans les simulations par le facteur 0.28 qui est la pente de la régression linéaire modèle/mesures DOAS. Soit une émission de 24Kg/j

SOF



$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-\sigma(\lambda) \cdot \int \text{conc}(x) \cdot dx)$$

$$\text{flux} = \int_{x1}^{x2} \left(\int_0^{H_{mix}} \text{conc}(z) \cdot u'(z) \cdot dz \right) dx = u'_{mw} \int_{x1}^{x2} \text{column}(x) dx$$

$$\text{where } u'_{mw} = \frac{\int_0^{H_{mix}} \text{conc}(z) u'(z) \cdot dz}{\int_0^{H_{mix}} \text{conc}(z) dz} \quad \text{and } \text{column} = \int_0^{H_{mix}} \text{conc}(z) \cdot dz$$

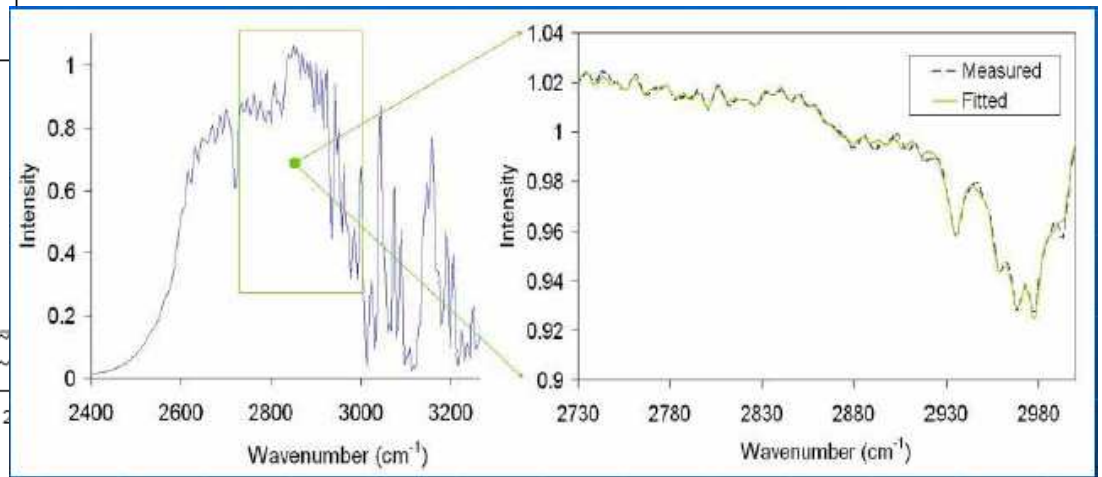
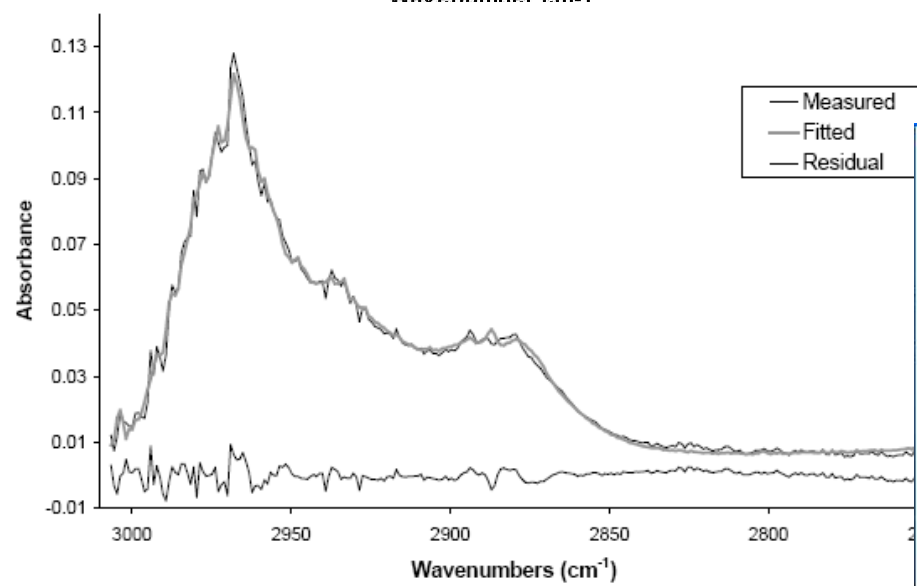
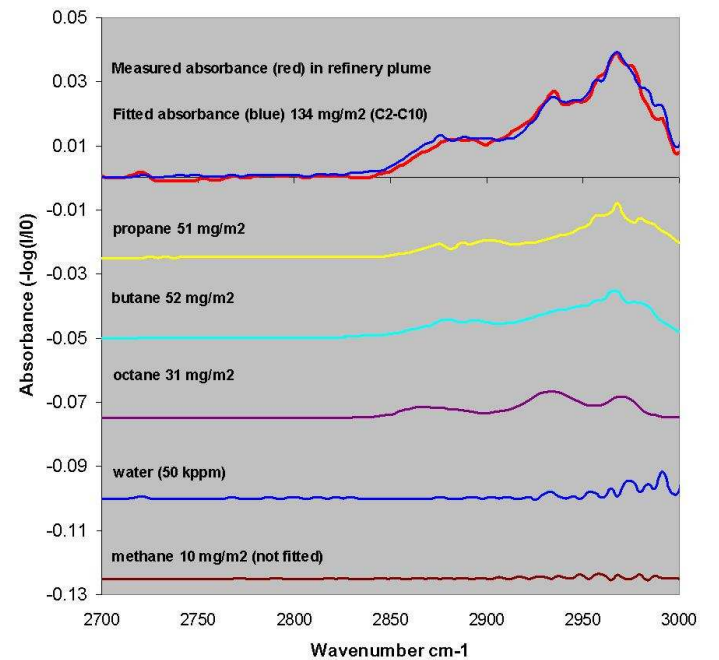
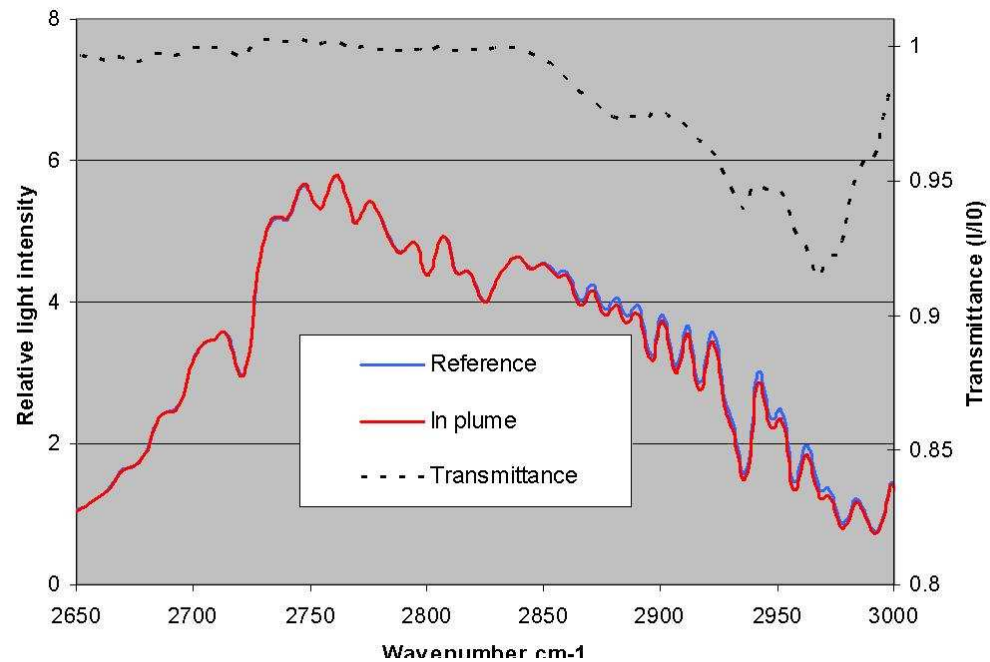
$$\text{flux} = F \cdot u'_{average} \int_{x1}^{x2} \text{column}(x) dx$$

$$F = \cos(SZA) \cdot \sin(u_\alpha - x_\alpha)$$

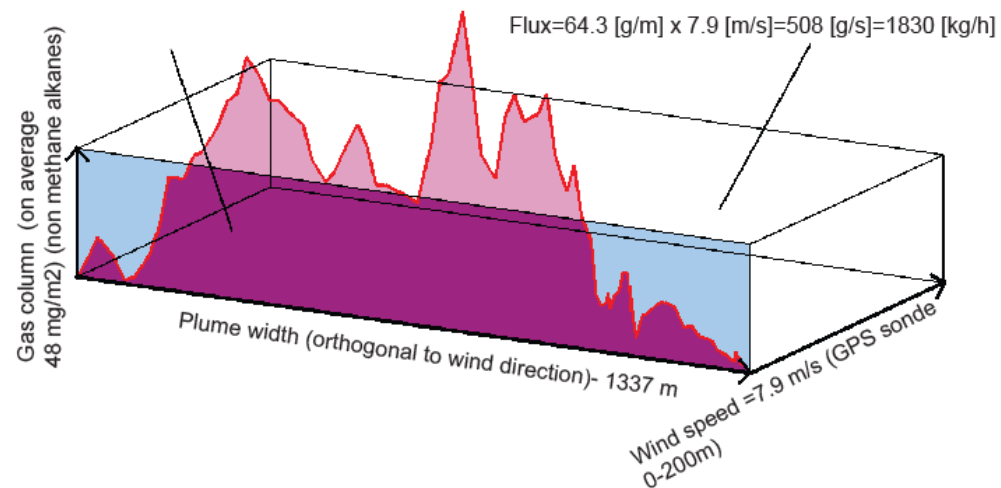
$$u'_{average} = \frac{\int_0^{H_{mix}} u' \cdot dz}{\int_0^{H_{mix}} dz}$$

La méthode SOF est une technique optique basée sur un FTIR passif dont la source est le soleil. Les mesures embarquées réalisées autour de sources potentielles permettent, via l'obtention de spectres IR correspondants, de qualifier et quantifier les émissions de cette source. Elle permet d'obtenir des mesures d'alcanes ou d'alcènes, d'ammoniac.

SOF



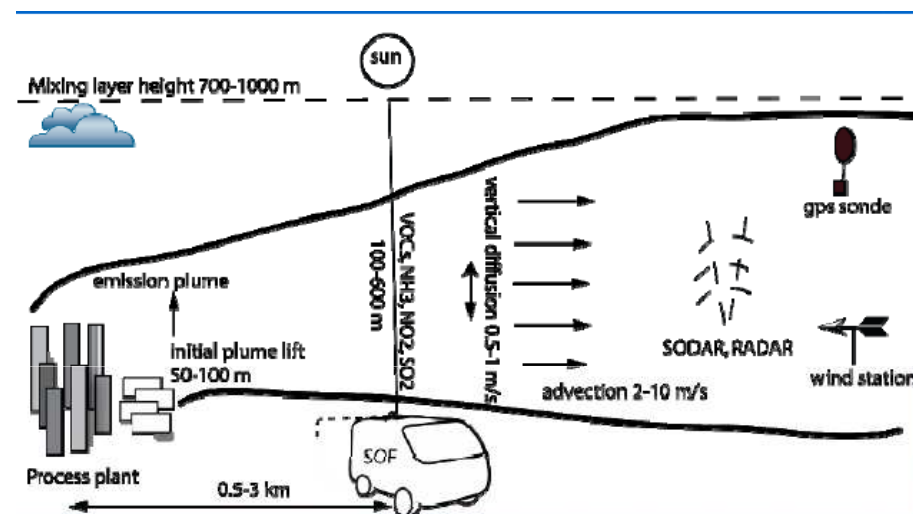
Mass across plume= 0.048 [g/m²] x 1337 [m] =64.3 [g/m]



$$flux = F \cdot u'_{average} \int_{x1}^{x2} column(x) dx$$

$$F = \cos(SZA) \cdot \sin(u_{\alpha} - x_{\alpha})$$

$$u'_{average} = \frac{\int_0^{H_{mix}} u' dz}{\int_0^{H_{mix}} dz}$$



Alkanes	Cross sensitivity (alkane mass)	Alkenes	Cross sensitivity (alkane mass)
Ethane	0.753	ethylene	0.055
Propane	0.985	propylene	0.236
n-butane	0.993	1,3-butadiene	0.029
i-butane	1.079	c-2-butene	0.375
n-pentane	1.013	t-2-butene	0.375
i-pentane	0.965	1-butene	0.388
2m-pentane	0.969	t-2-pentene	0.549
3m-pentane	0.915	1-pentene	0.384
cyclo-hexane	1.217	c-2-pentene	0.425
n-hexane	1.003	Aromatics	
n-heptane	1.005	benzene	0
n-octane	1.009	toluene	0.092
i-octane	0.91	m+p-xylene	0.166
n-nonane	1.051	o-xylene	0.186
Alkynes		ethyl-benzene	0.224
ethyne	0	1,3,5-trim ethylbenzene	0.227
propyne	0.115	1,2,4-trim ethylbenzene	0.254
Methane	0.015	Water	0.00002

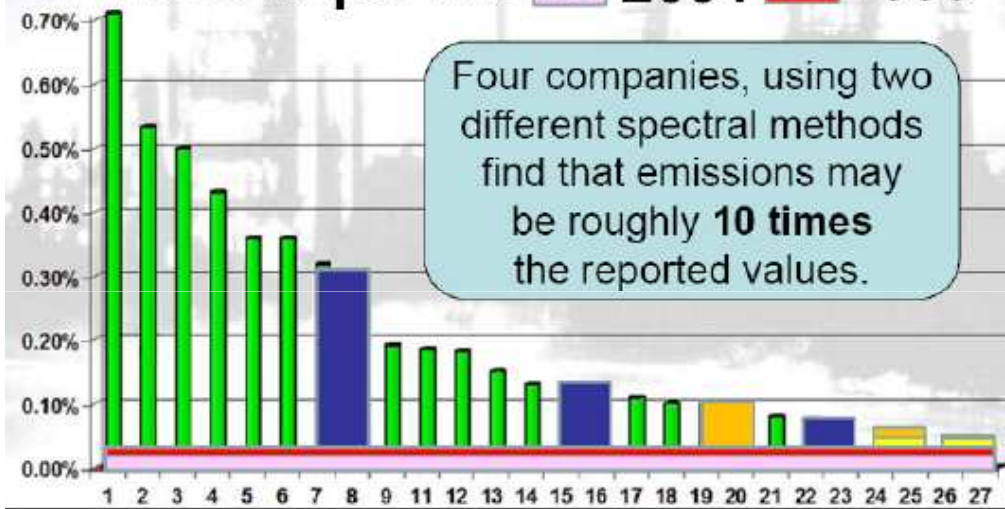
	Wind Speed	Wind Direct	Spectroscopy (cross sections)	Retrieval error	SOF alkane mass error	Composite flux measurement uncertainty
Alkanes	13% ^{a)}	19% ^{b)}	3.5% ^{c)}	5.9% ^{d)}	3.2% ^{e)}	24% ^{b)}

- Comparing all the wind data overlapping with the 0-200 m GPS sonde averages, the data spread 13 % (1σ , 68%).
- The 1σ deviation (68%) among the wind data compared to the 0-200 m sonde is 21°. For a plume transect orthogonal to the wind direction, which is always the aim, this would give a 11% error. On average for the sector 0-45°, the error is 19%, due to the uncertainty in wind direction of 21°.
- Includes systematic and random errors in the cross section database.
- The combined effects of instrumentation and retrieval stability on the retrieved total columns during the course of a plume transect.
- The error of the SOF alkane mass retrieval in the average plume composition measured

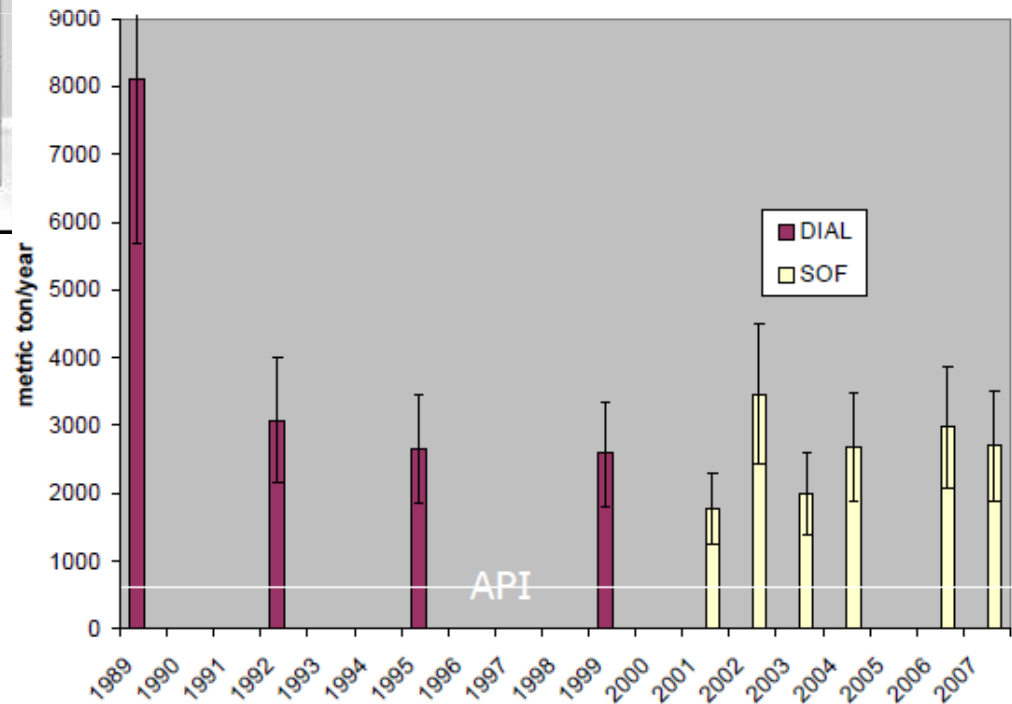
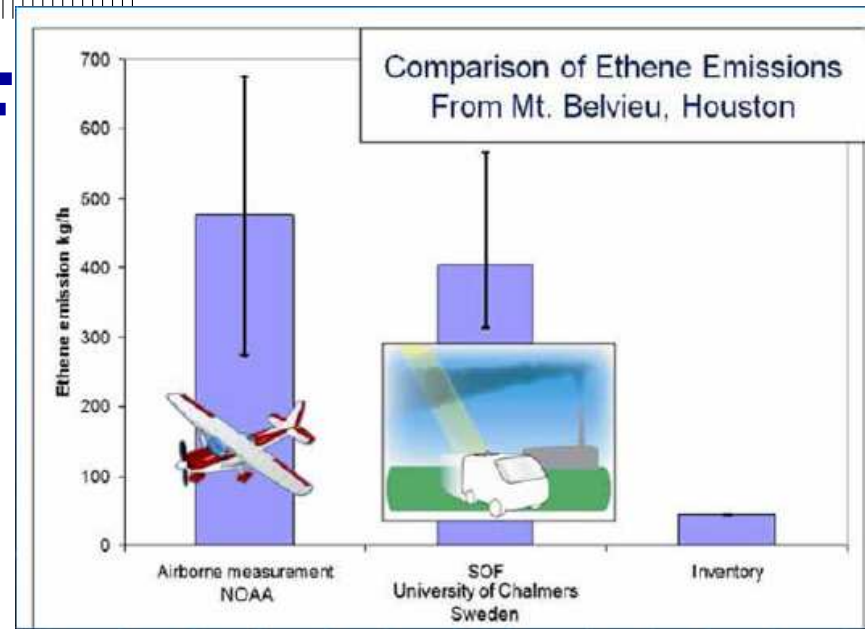
SOF

.15 Spectrasyne DIAL Refinery VOC Emission Comparisons

Percent of Through-put
.12 NPL **.05 SOF** **.04 Shell**
HGB Reported **.012 2004** **.018 1999**

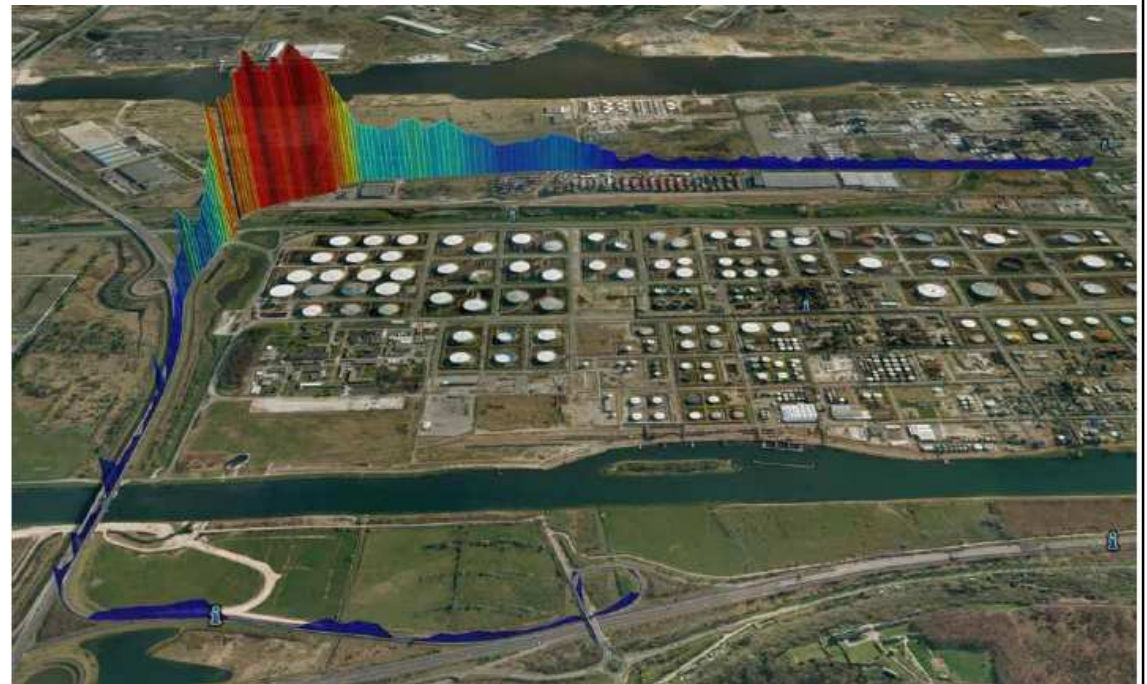
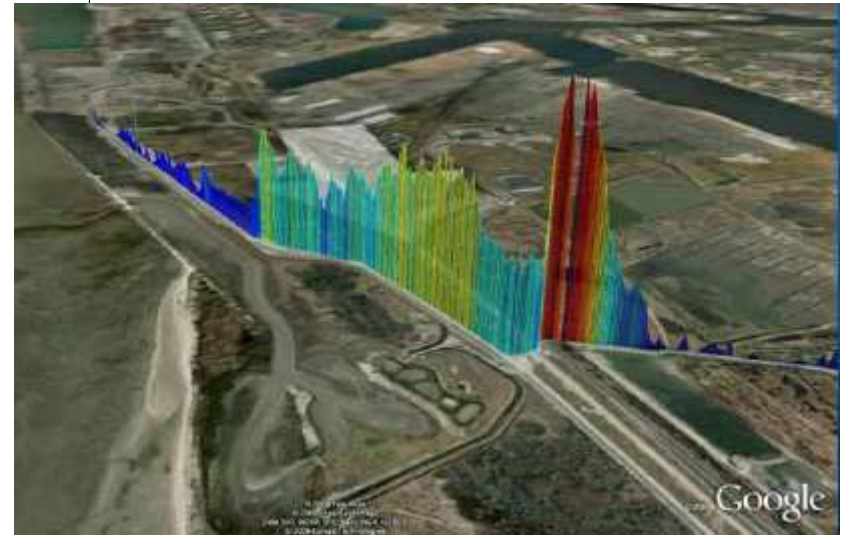


Four companies, using two different spectral methods find that emissions may be roughly **10 times** the reported values.



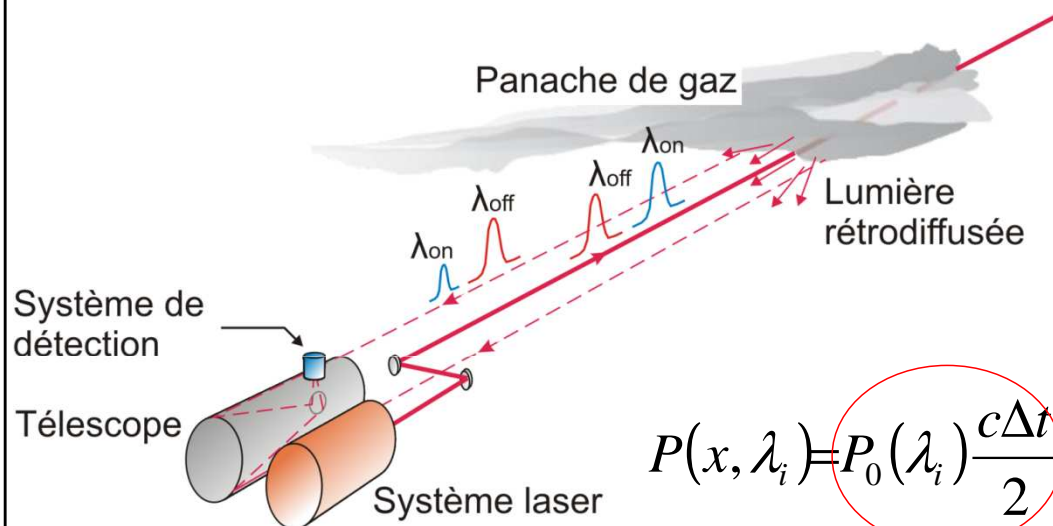


SOF



LIDAR DIAL

2 longueurs d'onde (ou plus → MDIAL) :
concentration d'un polluant gazeux, par analyse différentielle



$$P(x, \lambda_i) = P_0(\lambda_i) \frac{c\Delta t}{2} \beta(x) \frac{A\eta O(x)}{x^2} \exp\left\{-2 \int_0^x [\alpha(\xi) + N(\xi)\sigma(\lambda_i)] d\xi\right\}$$

Laser characteristics

Emission/reception characteristics

Molecular extinction of SO₂ (example)

Back-scattering at distance x

Atmospheric extinction

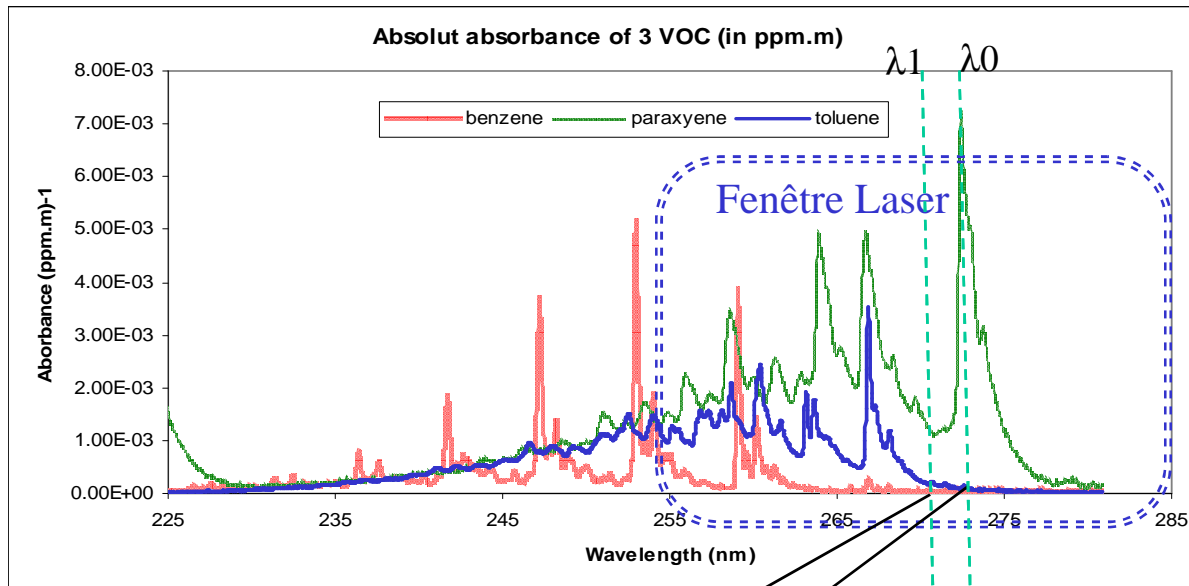
Constantes : ~ ok sur faible gamme λ
Laser, E/R, Back-scat, Atm. Ext.

Analyse en Dérivée : suppression C^{tes}

Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ réel)
à la distance $x \pm dx$ (m) :

$$C(x) = \frac{M}{2[\sigma(\lambda_1) - \sigma(\lambda_0)]} \frac{d}{dx} [\ln P(x, \lambda_0) - \ln P(x, \lambda_1)]$$

LIDAR DIAL : absorption différentielle



$$C(x) = \frac{M}{2[\sigma(\lambda_1) - \sigma(\lambda_0)]} \frac{d}{dx} [\ln P(x, \lambda_0) - \ln P(x, \lambda_1)]$$

Les enjeux :

- Générer des λ adaptées (accordabilité)
- Disposer de détecteur sensibles
- Prendre en compte les interférences
- Etre compatible avec le « terrain »



DIAL (2 longueurs d'onde) : obtention de la concentration en un point donné

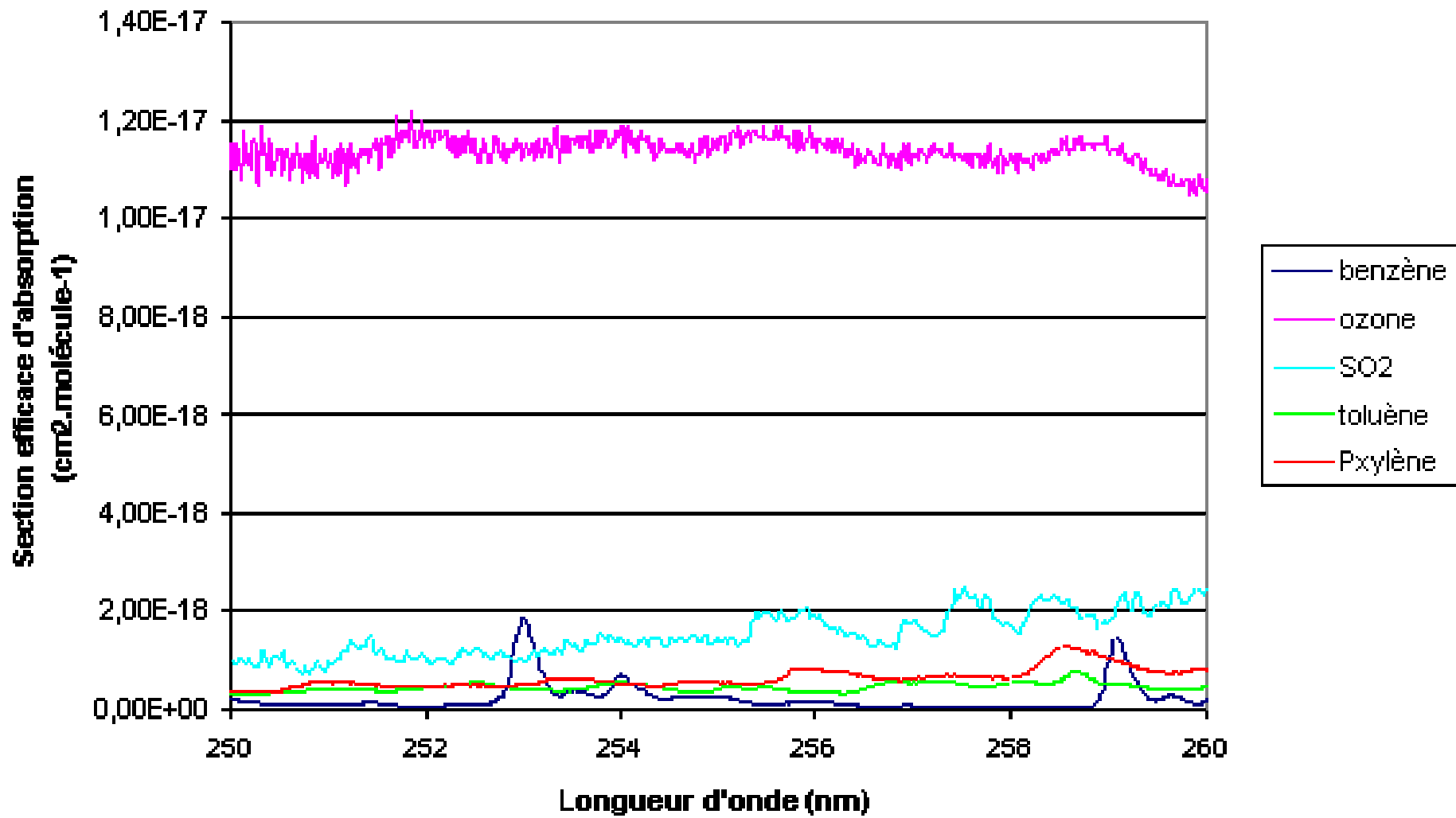
Comment vérifier en ligne, les performances LIDAR ?

Comment gérer efficacement les interférences ?

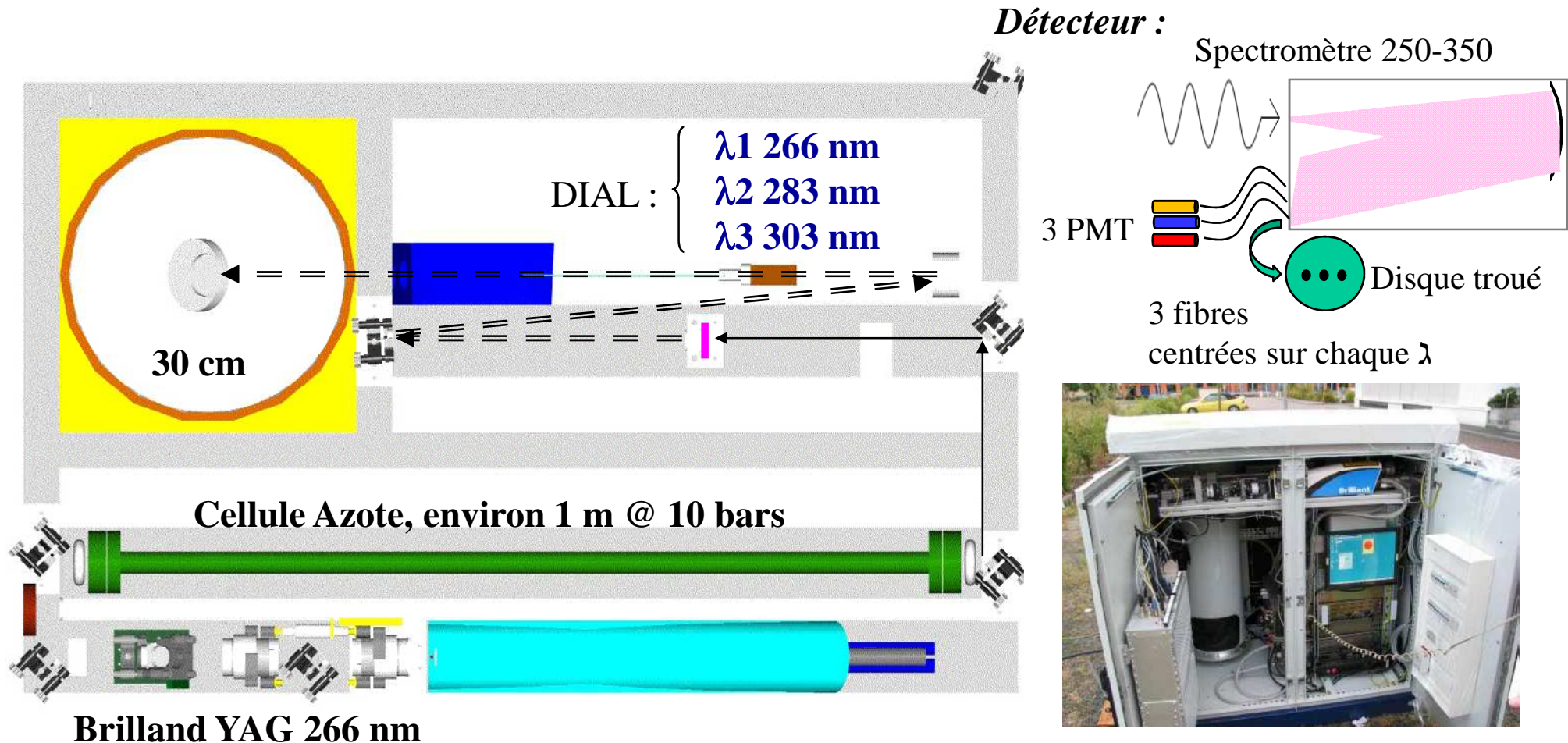
Comment améliorer les limites de détection pour certains gaz ?

Comment fournir des données utilisables (industriels, pouvoirs publics) ?

INERIS



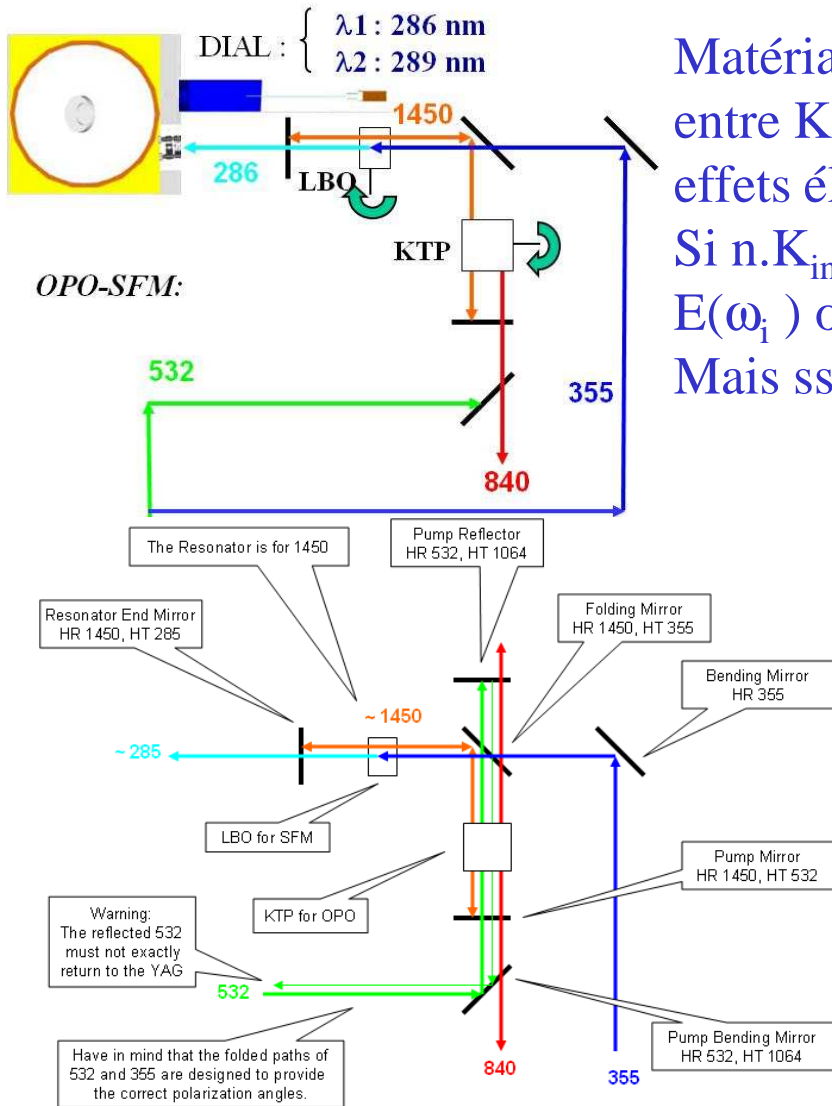
Premier principe DIAL : Cas du LIDAR Ozone RAMAN



Système simple et compact (1 m³)
Coût/Bénéfice bon si design sur 1 télescope
Détecteur = spectromètre-fibres-3PMT
donc robuste et sensible

Mais très instable car seuil Raman >20 mJ/266 nm
Uniquement appliqué à l'Ozone
Besoins : Énergie (et accorabilité)
Application : réseau O₃ / assimilation de données

Second principe DIAL : OPO-SFM / LIDAR Ozone



Matériau: conversion ω est élastique si échange E uniquement entre K_{inc} et K_{out} . Les effets non linéaires 2ω , SFM et OPO = effets élastiques ssi λ en jeu \neq transition atomique matériau. Si $n.K_{inc}$ traversent Mat. Diélect.: dipôles oscillent = champs $E(\omega_i)$ où $\omega_i = \sum^N_j a_j$. ω : réponse vibr. non linéaire rang N. Mais ssi Accord de phase K et transparence : en général $N=2$

OPO : $\omega_{pompe} = \omega_{signal} + \omega_{idler}$

accord de phase : par l'orientation du cristal.

KTP Tilt $\alpha_1 \rightarrow (532)^{-1} = (840)^{-1} + (1450)^{-1}$

KTP Tilt $\alpha_1 \rightarrow (532)^{-1} = (809)^{-1} + (1555)^{-1}$

Cavité Optique : source laser accordable

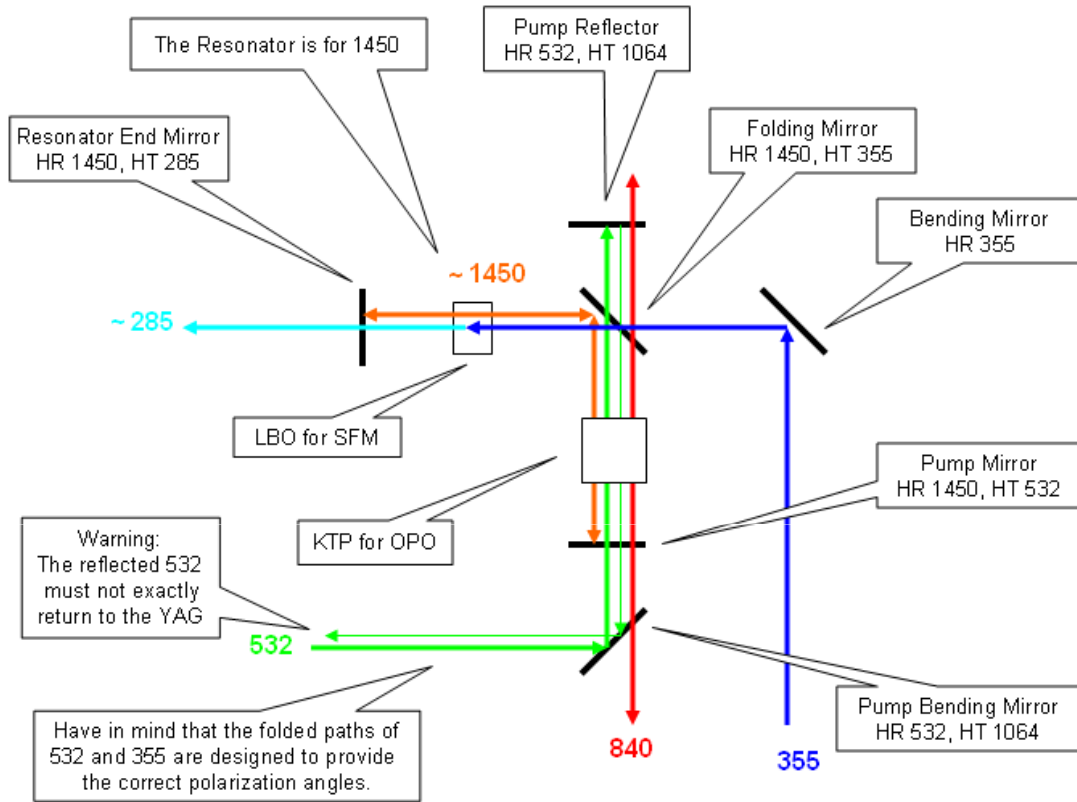
SFM : $\omega_3 = \omega_{pompe} + \omega_2$

En accord de phase non critique

LBO $\rightarrow (286)^{-1} = (355)^{-1} + (1450)^{-1}$

$(289)^{-1} = (355)^{-1} + (1555)^{-1}$

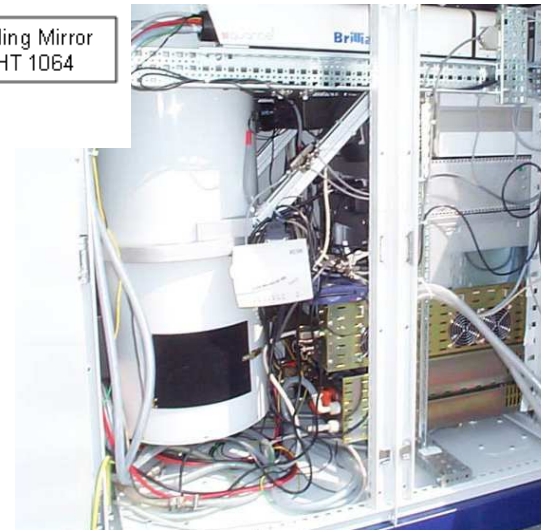
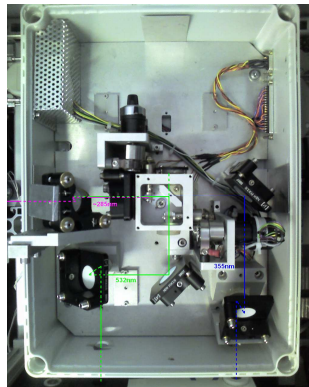
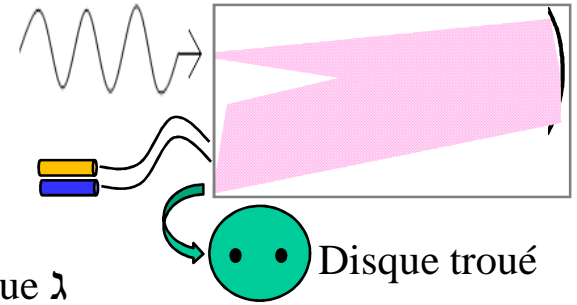
Second principe DIAL : OPO-SFM / LIDAR Ozone



Détecteur :

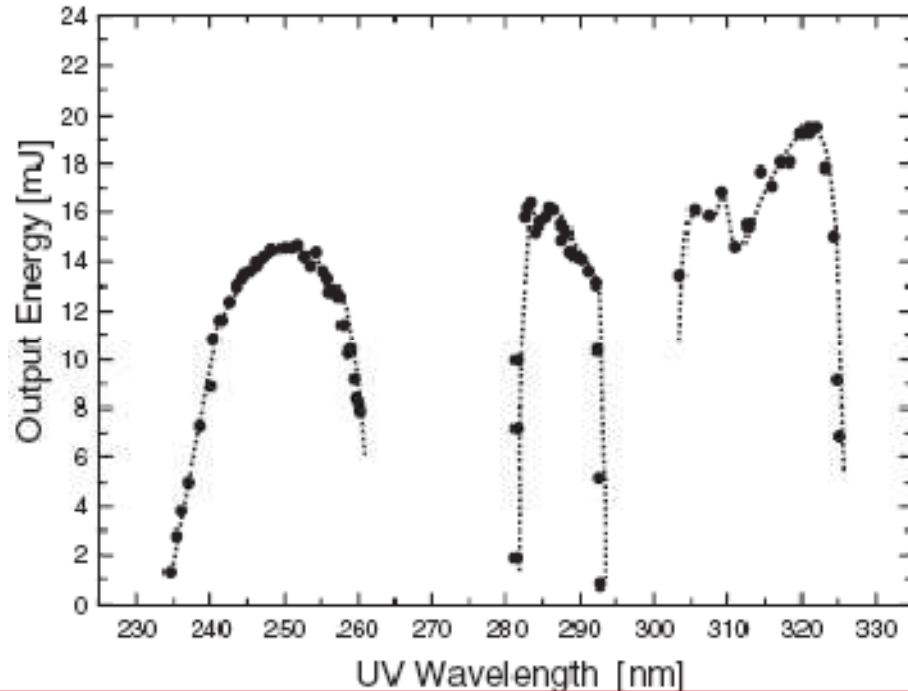
2 PMT : λ_1 & λ_2
 2 fibres
 centrées sur chaque λ

Spectromètre 250-350



INERIS

Second principe DIAL : OPO-SFM / LIDAR Ozone



Contraintes :

Alignement : OPO-SFM intra-cavité (tout ou rien !)

Problème de stabilité laser (niveau seuil OPO)

Mode actuel : DIAL (interférences eg. SO₂)

Besoins :

Energie : lasers performants (>40mJ@266)

Accordabilité : optimiser l'OPO / polluant

Mais l'accordabilité reste faible (20 nm)

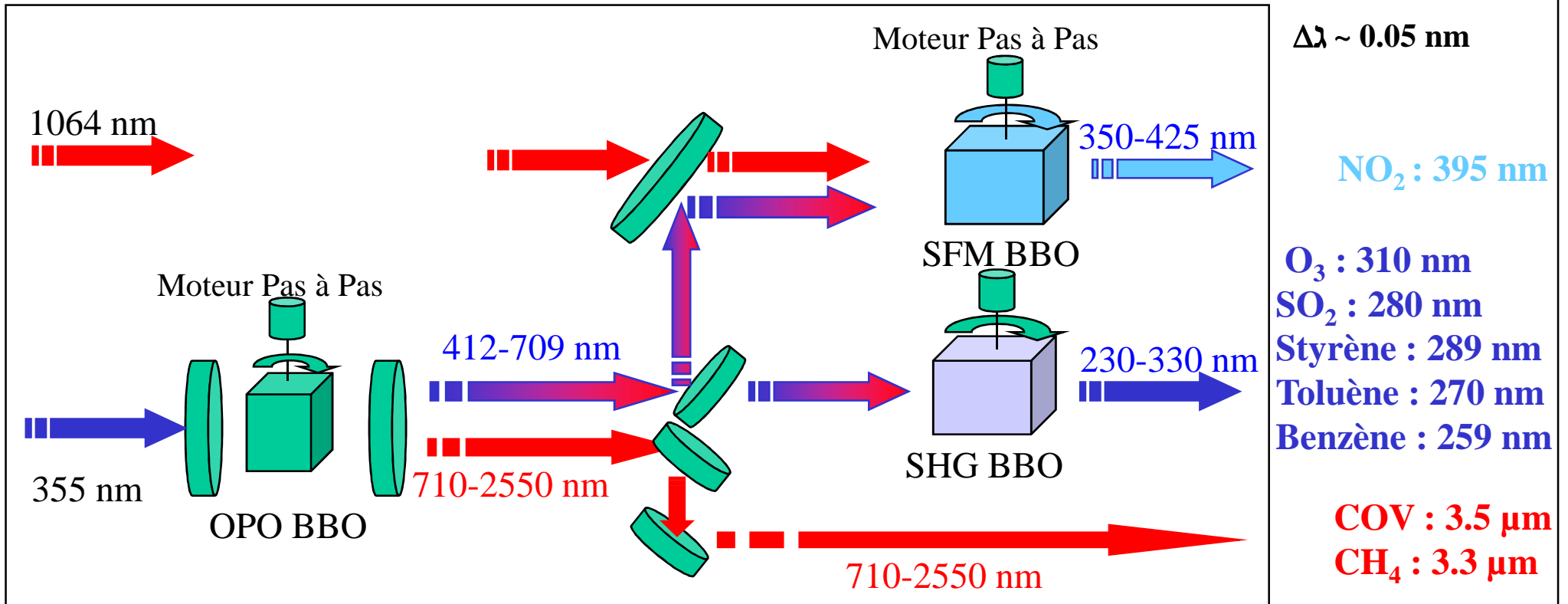
Application: suivi émissions industrielles

Type scanner horizontal mais poids/encombrement

Système compact et **DIAL accordable**
Coût/bénéfice très bon si design sur 1 télescope
Détecteur = spectromètre-fibres-3PMT
Autonome, accès distant, Visu distante
Conception en module indépendants
Possibilité de remplacer laser/OPO/Décteur

Dispo pour collaboration Recherche

3^{ème} principe DIAL : OPO+SGH+SFM / Multi-DIAL, LIDAR mutli-gaz



Suivi de plusieurs polluants gazeux
 Suppression des interférences :
 Car génération de 3 à 16 λ différentes

Mais dérive en λ car système opto-mécanique
 D'où des LDD élevées (pour tous OPO)
 Nécessite un spectromètre sensible UV-VIS-IR

Dérive OPO : monochromateur dédié
 Suivi de la longueur d'onde générée et correction
 Acquisition conditionnelle (eg. si dérive < 4 cm^{-1})
 Re-Calcul de la courbe de réponse en λ

Unité de détection : Labellisation des signaux
 Uniquement 1 PMT équipé de filtres solaires
 Label de chaque signal par LED (code barre)
 Chaque signaux possède son identité (λ)

Motorisation du système OPO :

Choix de la longueur d'onde traduite par 2 positions moteur (OPO et SHG ou FHG)

Spectre d'absorption numérisé : absorption en fonction de la longueur d'onde

Choix d'une série de lambda = connaissance, pour chaque lambda, des absorption / polluant

Quid de la validité des spectres :

Gros travaux sur la précision

Influence de la température

<10 % (-40°C/ 40°C)

Polluants adressés :

UV (VIS (hors SO))

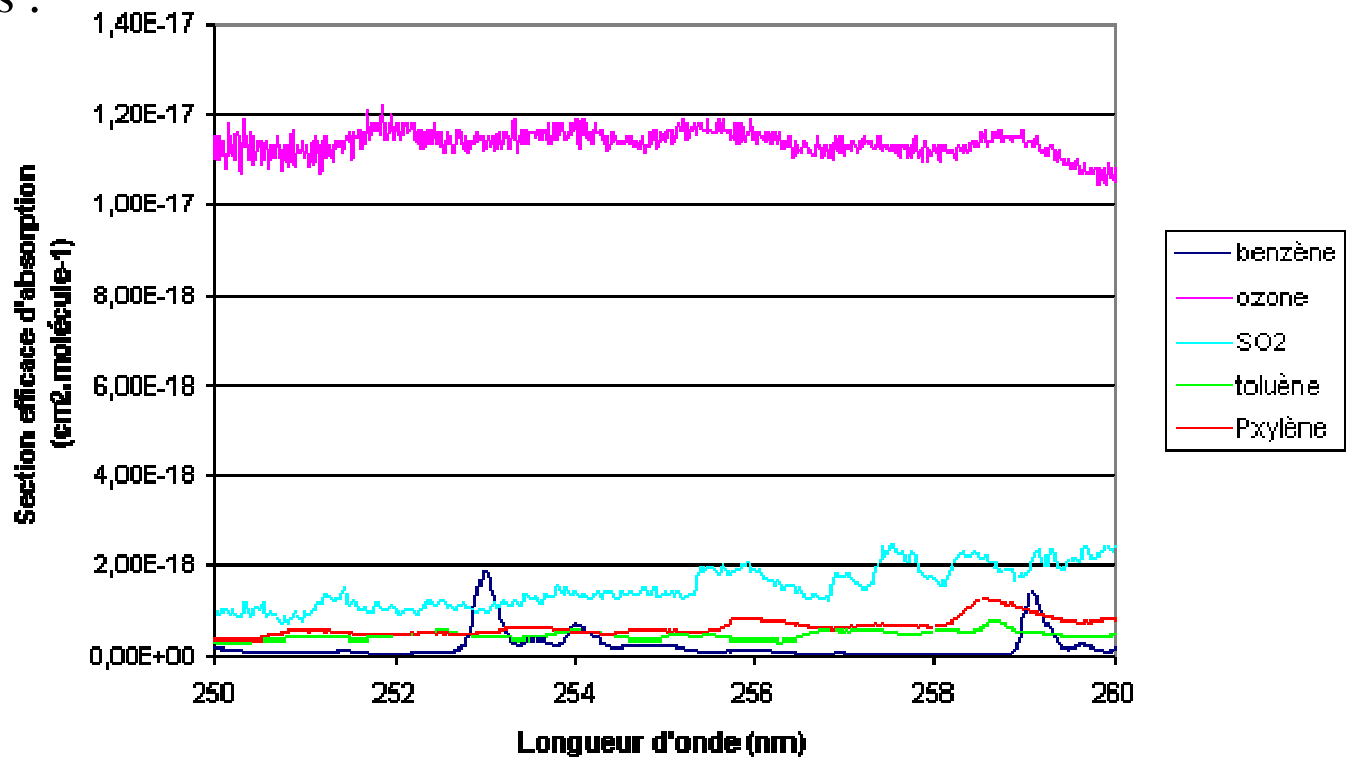
Environ 100 polluants

Mais peu sont intéressants :

Danger (toxicité)

Exposition (émis)

Risque = danger * exposition



Développements/optimisations LIDAR

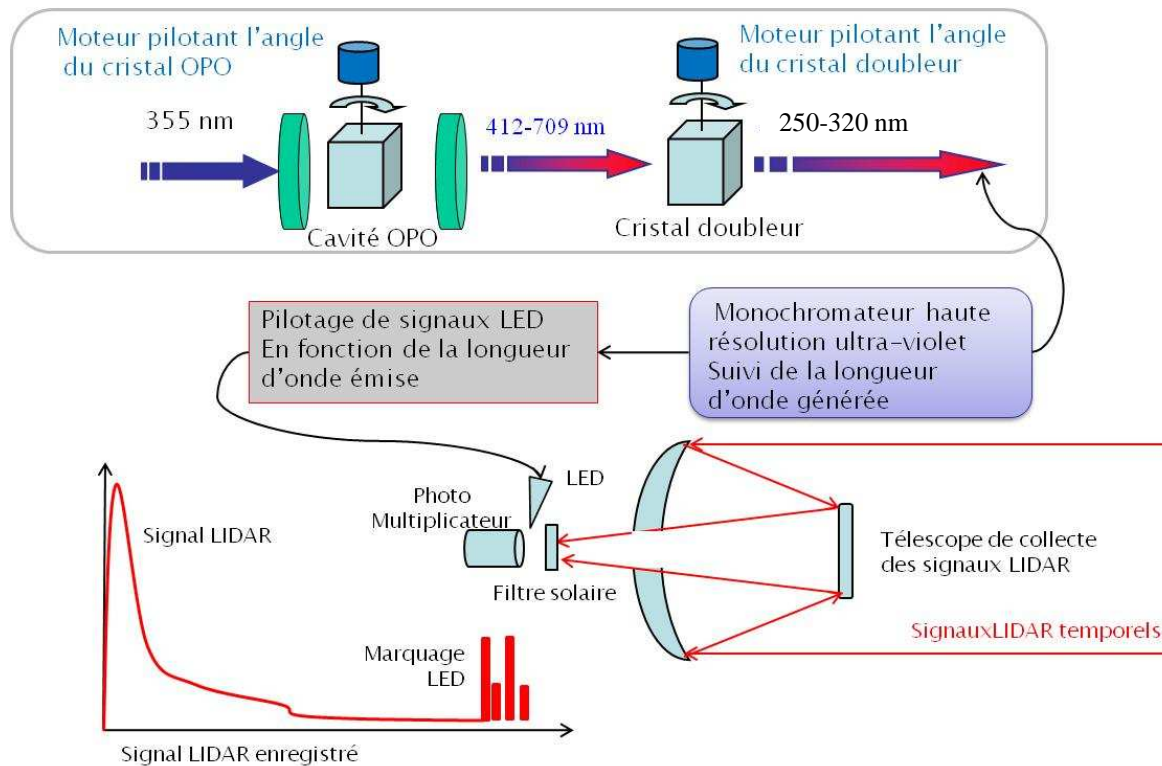
- Suppression des interférences et amélioration de la sensibilité de détection

Problème: accéder, de manière répétable à des séquences > 2 longueurs d'onde

Solution:

implémenter une technique opto-mécanique (moteur pas à pas sur cristaux NL)

correction en temps réel de la course des moteurs (suivi lambda générée)



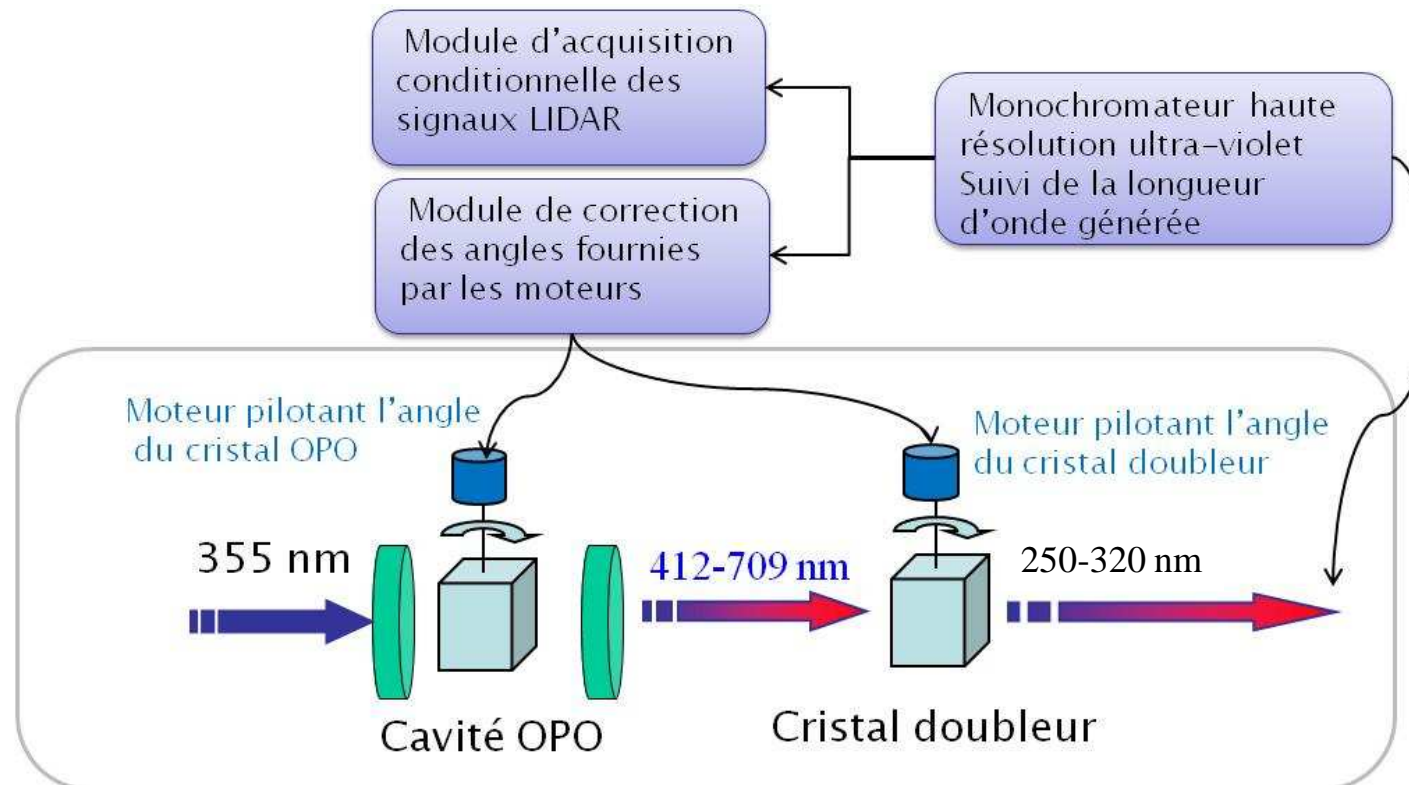
Développements/optimisations LIDAR

- Optimiser les limites de détection instrumentales

Problèmes: les incertitudes sur les λ induites des incertitudes sur les mesures

Solution : coupler un spectromètre et une acquisition conditionnelle

L'enregistrement du signal est conditionnée par la tolérance en λ consigne/réelle



Développements/optimisations LIDAR

- Suppression des interférences et amélioration de la sensibilité de détection

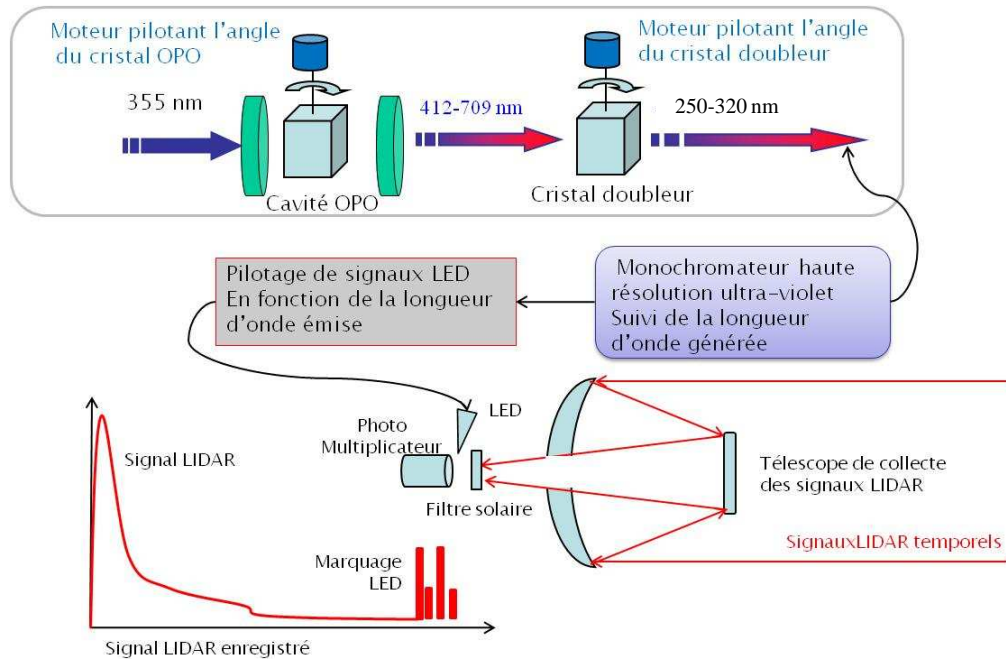
Problème: augmenter la sensibilité de détection de signaux LIDAR

Solution :

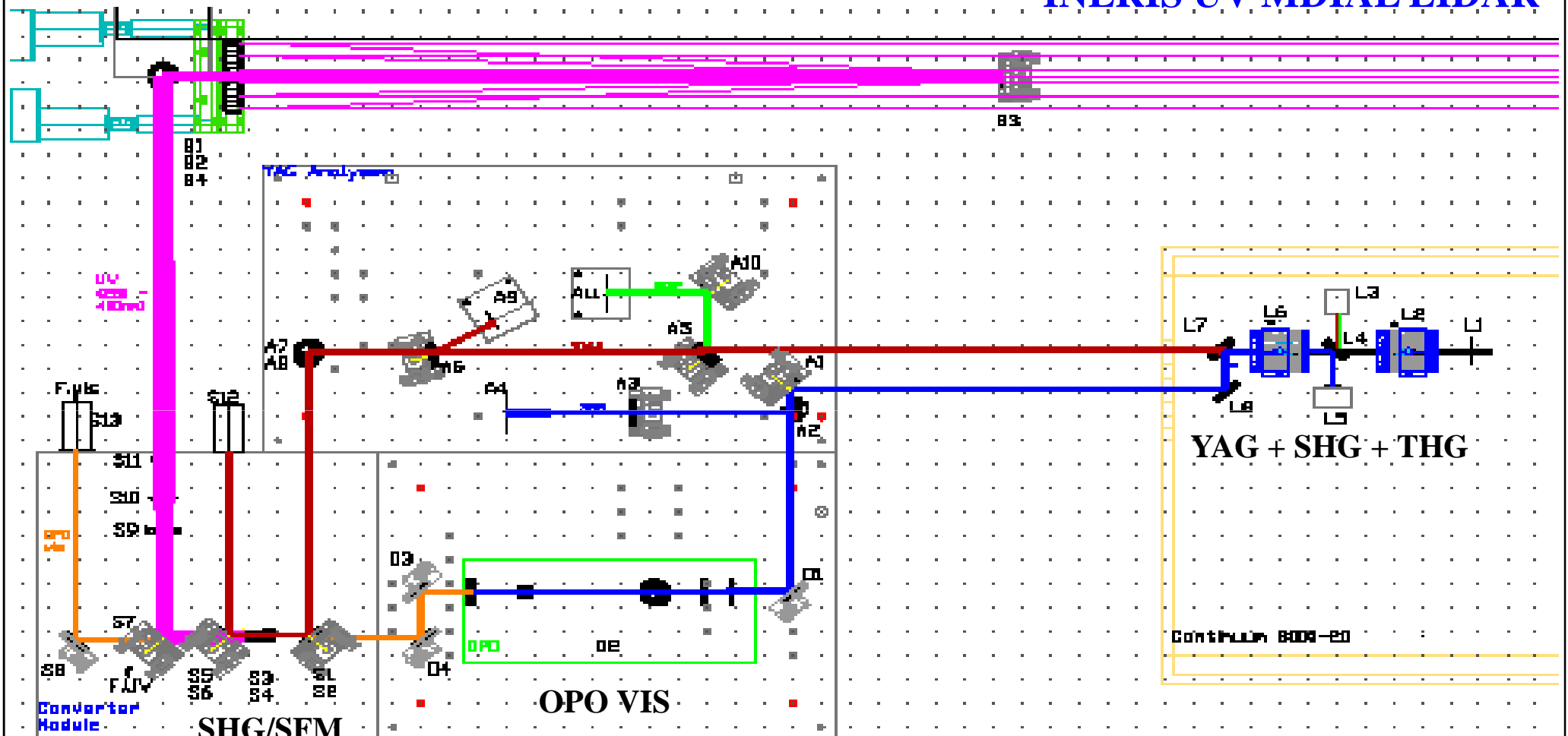
remplacer le réseau séparateur de longueur d'onde par un filtre & 1 marquage LED

LED : en fin d'acquisition conditionnée (λ OK) inscription de λ via LED

Chaque acquisition possède, en fin de signal, son identité cad la longueur d'onde émise



INERIS UV MDIAL LIDAR



Polluants gazeux adressés :

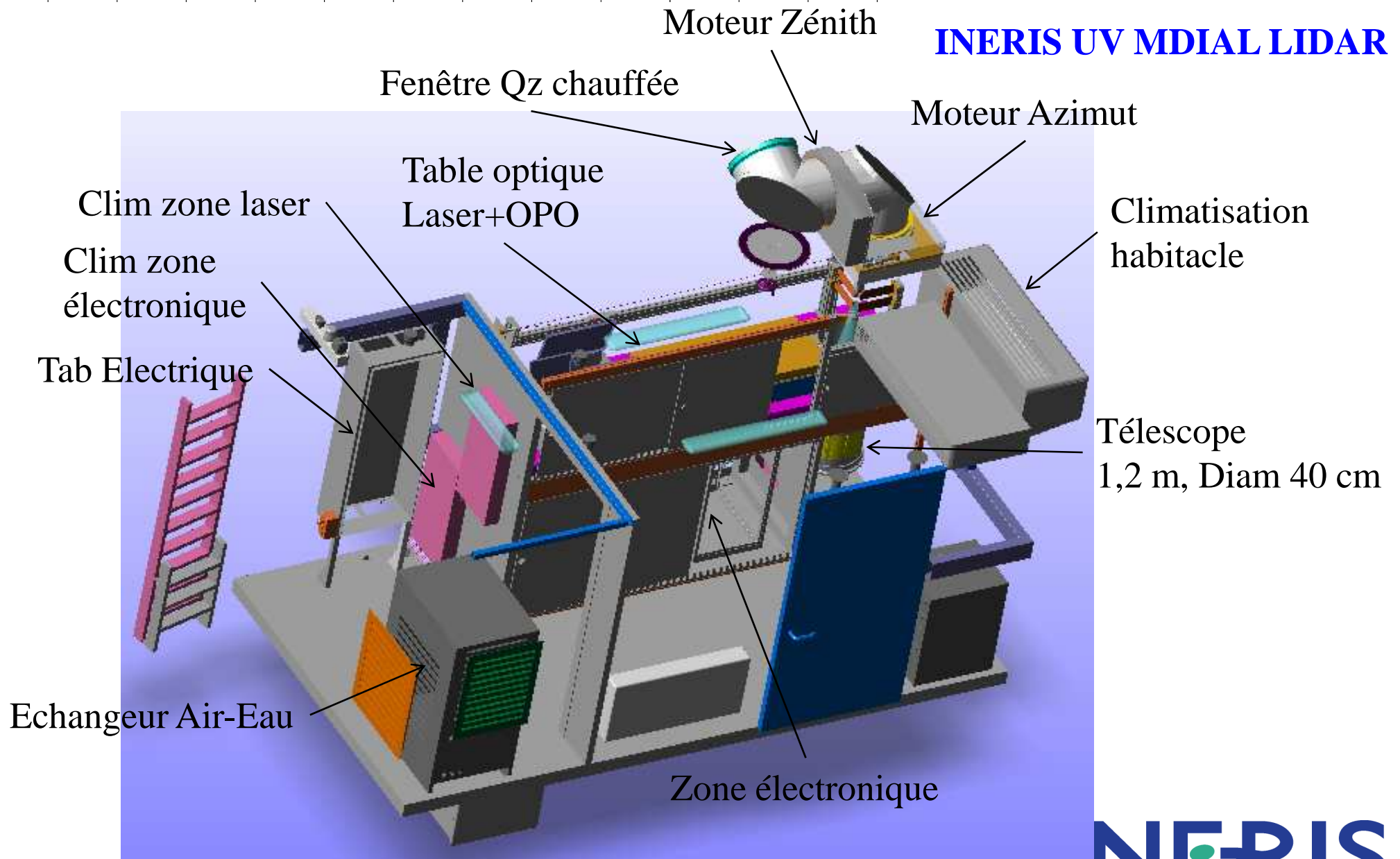
Validé et évalué pour les polluants : Ozone, Benzène, Toluène, NO₂, SO₂

Faisabilité démontrée pour d'autres polluants : Styrene, Xylène

Tous les polluants absorbant dans l'UV sont adressables (bande électronique)

INERIS

INERIS UV MDIAL LIDAR



Développements/optimisations LIDAR

- Permettre une vérification des performances instrumentales

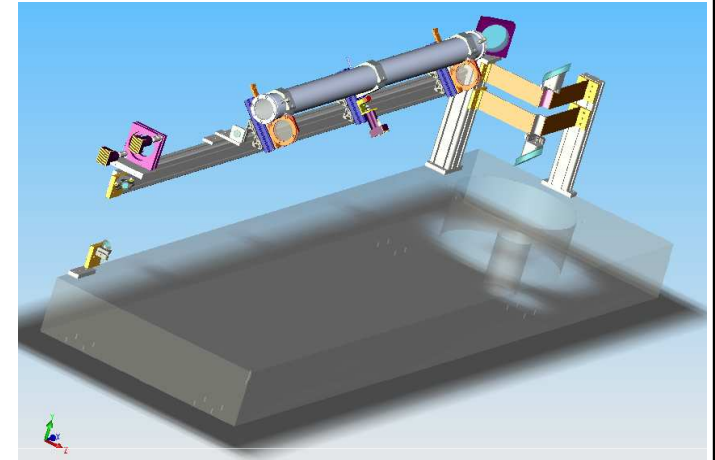
Calibrer ou vérifier les mesures LIDAR

Spécificité de mesure LIDAR: calibrage et de linéarité en simultanément: les réglages séparés de "sensibilité" et de "zéro" n'ont pas de sens.

Linéarité: la réponse du LIDAR (concentration mesurée) en fonction d'une concentration de référence introduit sur tout ou partie du trajet optique...

Méthode:

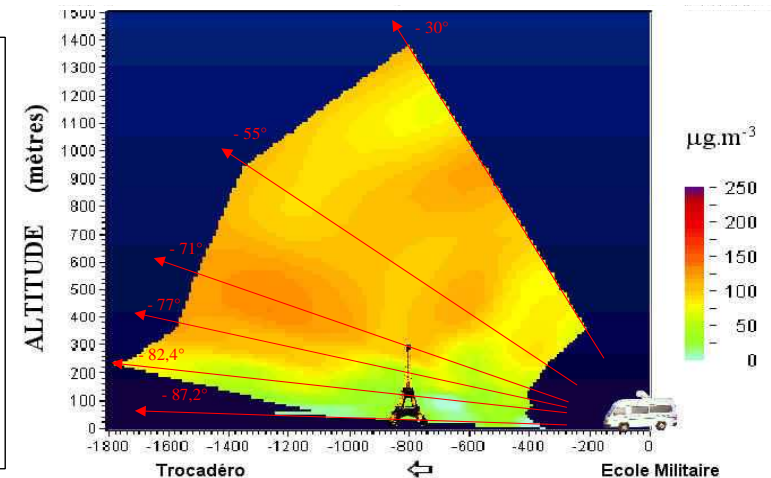
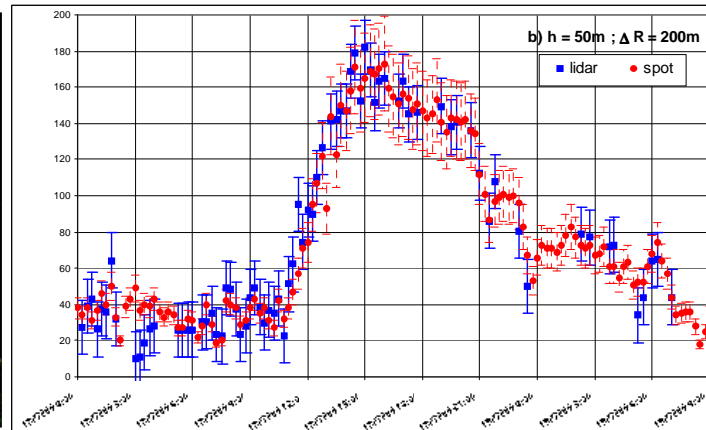
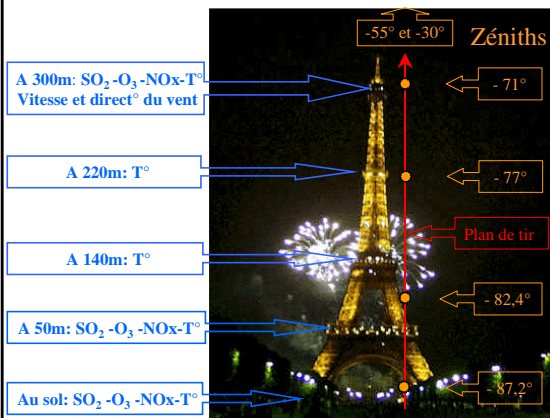
- NF X20-300, plusieurs niveaux de concentrations (Ci) dans une cellule de référence placée dans le trajet optique.
- Calcul de la concentration intégrée sur 1000m/ comparaison cellule ON/OFF
- Normaliser en intensité émise car rapport de signal reçu et non pas intégration



Ou bien par comparaison avec des mesures de référence

Eg. Avion, radiosondage, bâtiment/architecture instrumentée.

Mais, propagation des incertitudes !



Polluants susceptibles d'être suivis par LIDAR

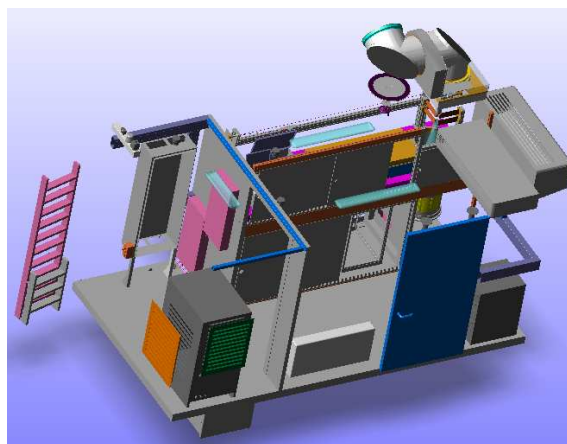
LIDAR UV11 Mobile

Configuration autonome (1 semaine), Access distant (GSM, Telnet, Modem)

Embarque: 1 cellule d'étalonnage et des analyseurs ponctuels



Polluants mesurés			Données Constructeur		Valeurs INERIS	
Polluants	Domaine spectral	Energie Laser	Sensibilité VDI-DIN (*)	Portée VDI DIN	Sensibilité	Portée
O ₃	280-300 nm	4 mJ	2 µg.m ⁻³	2.5 km	2 µg.m ⁻³	3 km
SO ₂	280-300 nm	4 mJ	8 µg.m ⁻³	2.5 km	2 µg.m ⁻³	3 km
NO ₂	380-398 nm	6 mJ	20 µg.m ⁻³	3 km	10 µg.m ⁻³	4 km
Benzène	250-260 nm	2 mJ	10 µg.m ⁻³	1.5 km	2 µg.m ⁻³	1,6 km
Toluène	260-280 nm	2 mJ	10 µg.m ⁻³	1,5 km	3 µg.m ⁻³	1,7 km
Xylène	260-280 nm	2 mJ	10 µg.m ⁻³	1,5 km	2 µg.m ⁻³	1,7 km
Aérosols	250-400 nm	4 mJ	0.05 Km ⁻¹	2.5 km	0.03 Km ⁻¹	4,5 km



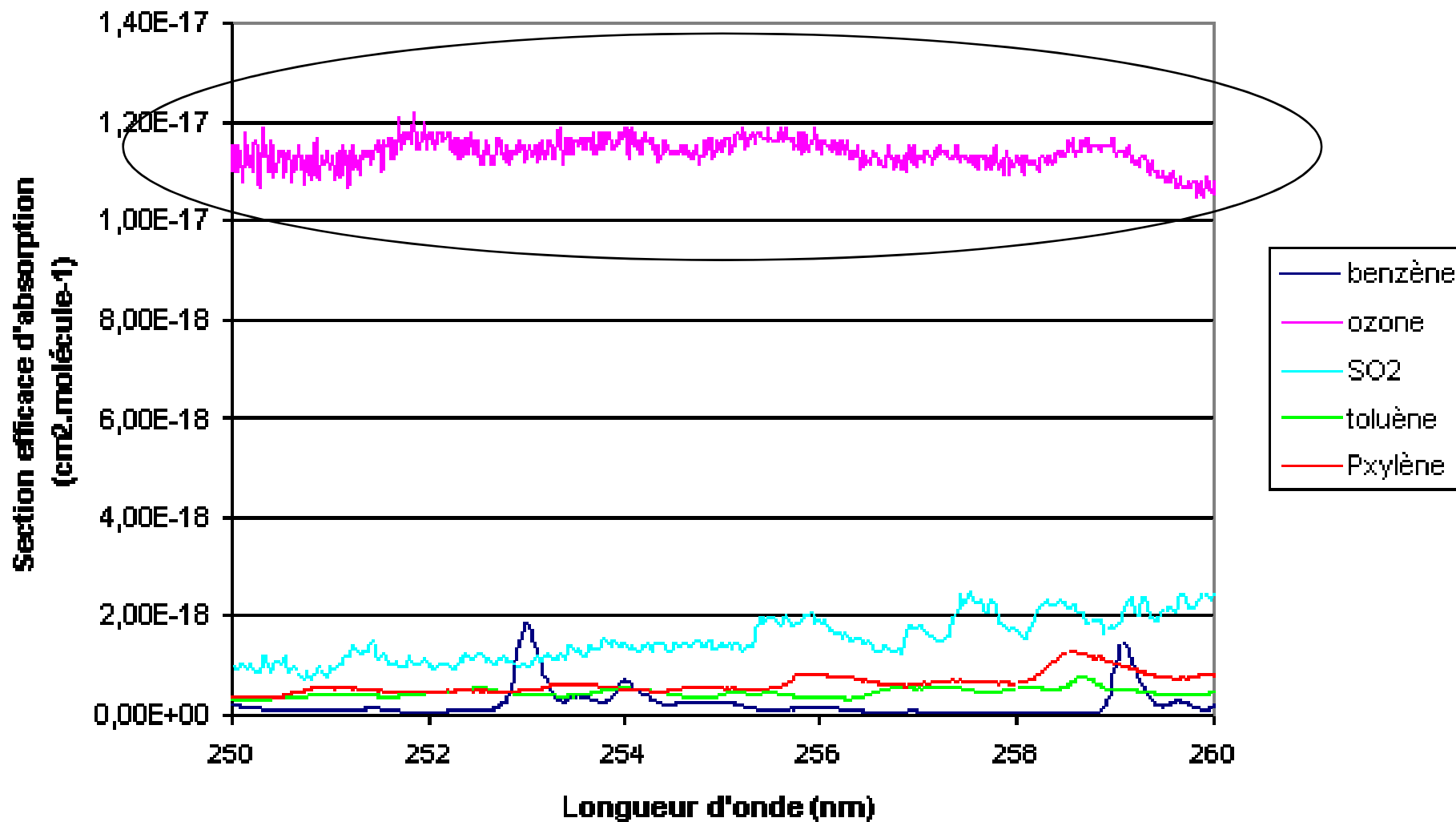
Polluants Possibles			Valeurs estimées	
Polluants	Domaine spectral	Énergie Laser	Sensibilité (analyse théorique)	Portée (supposée)
Styrène	250-280 nm	3 mJ	< 5 µg.m ⁻³	~2 km
N ₂ O ₅	250-270 nm	2 mJ	~10 µg.m ⁻³	~1.5 km
CS ₂	300-330 nm	2 mJ	~20 µg.m ⁻³	~1.5 km
Benzaldéhyde	270-300 nm	4 mJ	~5 µg.m ⁻³	~2 km
Tolualdéhyde	280-310 nm	4 mJ	~5 µg.m ⁻³	~2 km
EthylBenzène	260-270 nm	2 mJ	~10 µg.m ⁻³	~1.5 km
TrimethylBenzène	270-280 nm	3 mJ	~20 µg.m ⁻³	~2 km

Applications LIDAR DIAL

- Environnementale :
 - Caractérisation de la dynamiques atmosphérique (O3)
- Industrielles :
 - Caractérisation d'émissions canalisées (suivi de panaches)
SO₂ et PM*
 - Localisation et quantification des émissions diffuses
Benzène, Toluène, Xylène, Styrène

Cas de l'OZONE : polluants atmosphérique secondaire

(hormis certaine industrie : soudure, traitement eau)



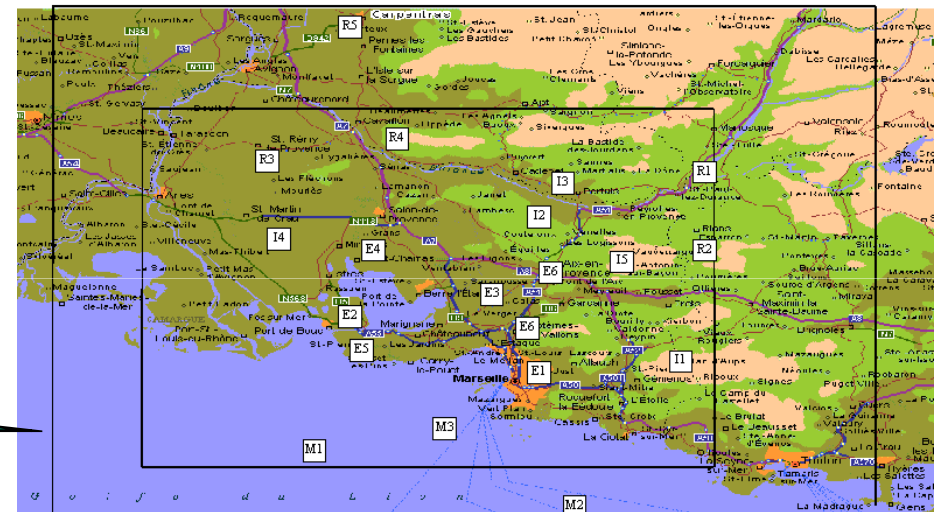
Influence négligeable des autres polluants (sigma et concentration)

INERIS

Caractérisation de la dynamique atmosphérique

- South-east of France, June 11th to July 13th 2001
- Understand chemical transformation and transport
- Improve models devoted to pollution study and forecasting

By creating a very large 3D database



Information about the experiment can be found on <http://medias.obsmp.fr/escompte>

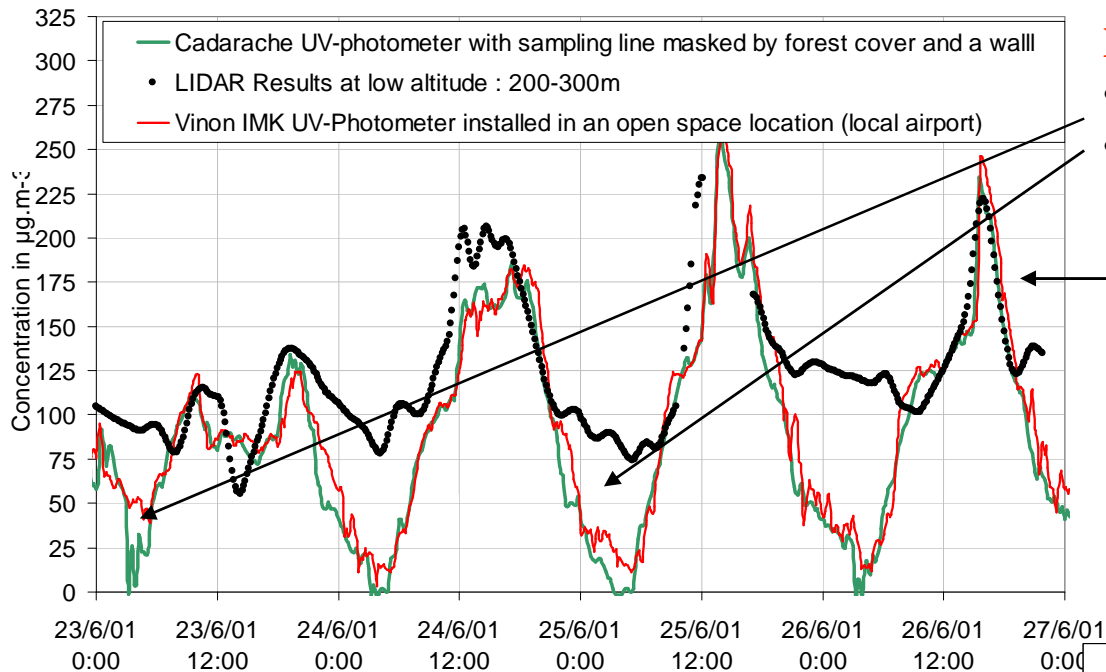
Expérience sur Site pour COntreindre les Modèles de Pollution atmosphérique et de Transport d'Emissions

**Around 200 participants were present, using their own measurement techniques :
5 LIDAR, 7 Aircraft, 15 Wind Profilers, 2 Ships, 50 monitoring stations, Radiosondes...**

B. Cros et al, *ESCOMPTE program: an overview*, *Atm. Res.* 69 (2004)

INERIS

ESCOMPTE campaign : 3D O₃ characterisation and its dynamic



Night

- Sampling position effect 2:00-6:00 : 5 to 6 ppb
- Surface effect Vertical gradient

Day (afternoon)

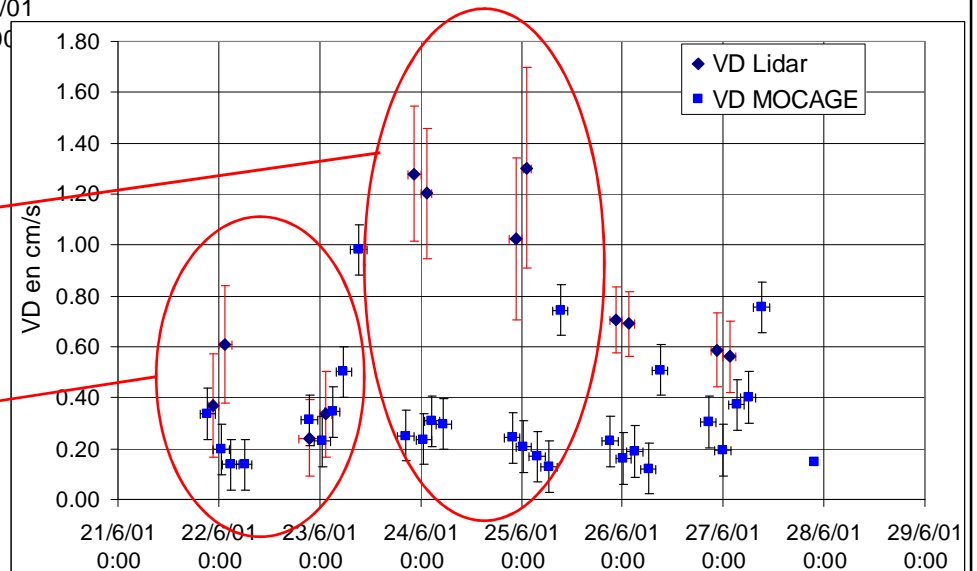
- No sampling position effect 12:00-18:00 : < 1 ppb
- No surface effect lidar = Grd. Based Mon.

Coherence observed

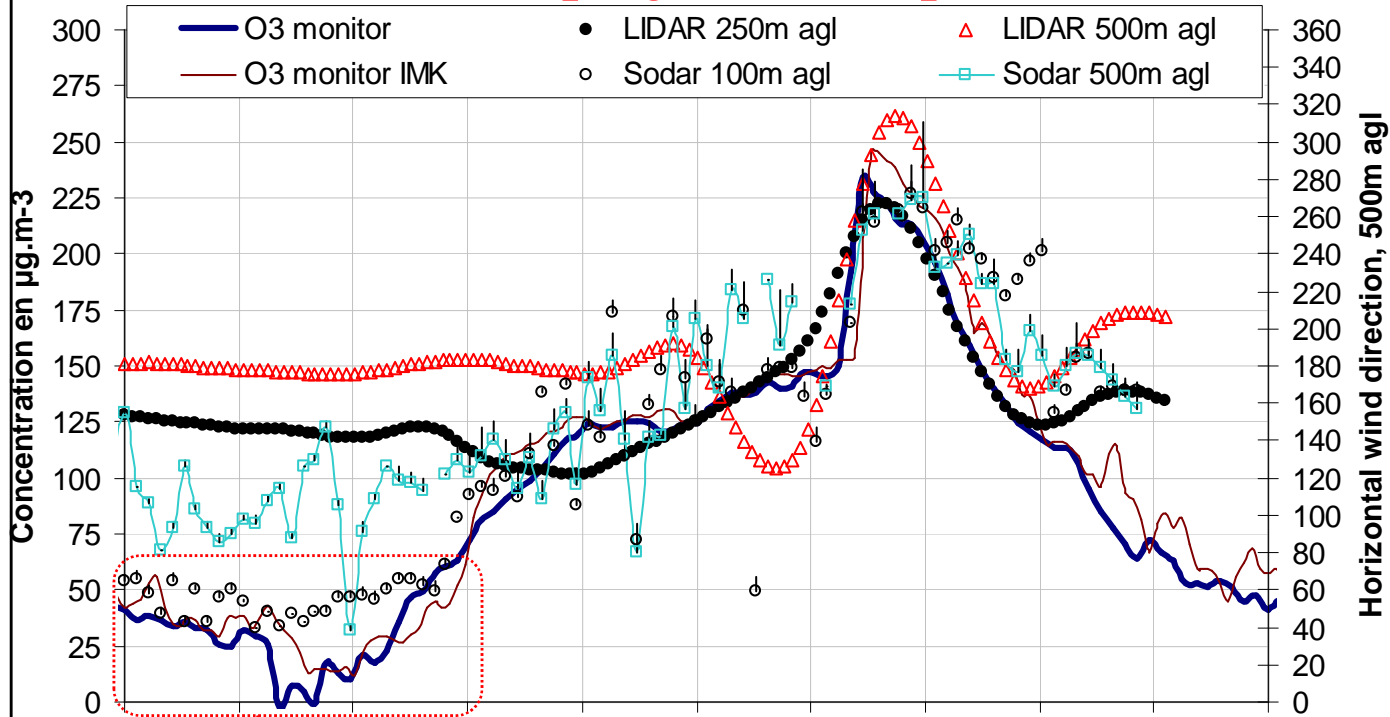
- Lidar -Grd. Based monitors
- Low sampling effect during night

LIDAR \Leftrightarrow Model if sea breeze effect
 underestimation of wind contribution

LIDAR = Model if stable north wind



ESCOMPTE campaign : Atmospheric stratification and sea breeze effects

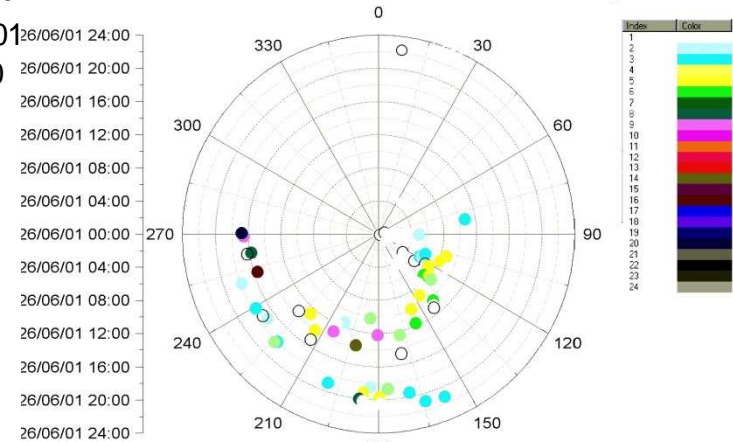


Convection process
mixing layer > 1000m

Sea breeze effect
downwind Urban area

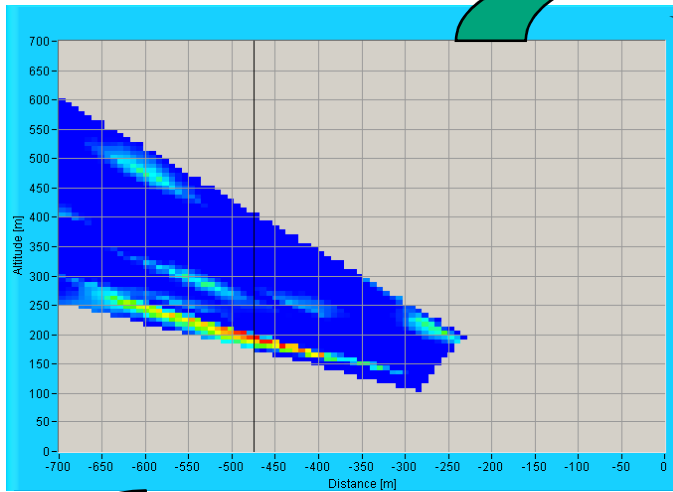
Wind ground \leftrightarrow wind 500m
Surface layer, deposition process

SODAR Wind Direction between 400-500 m agl.

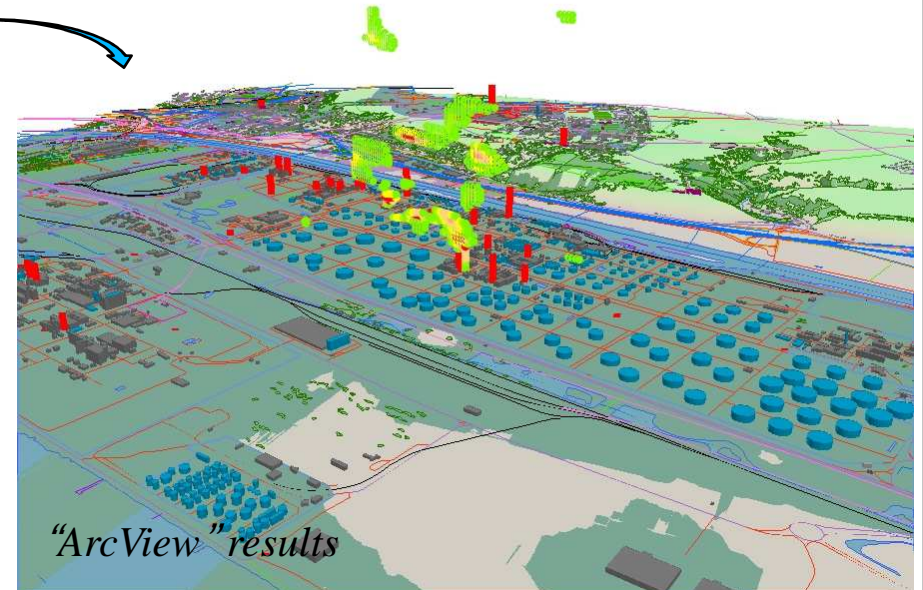
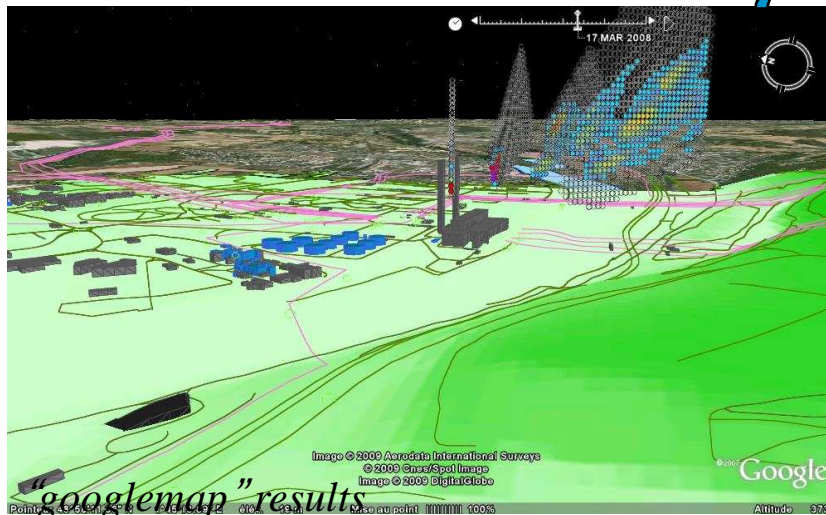
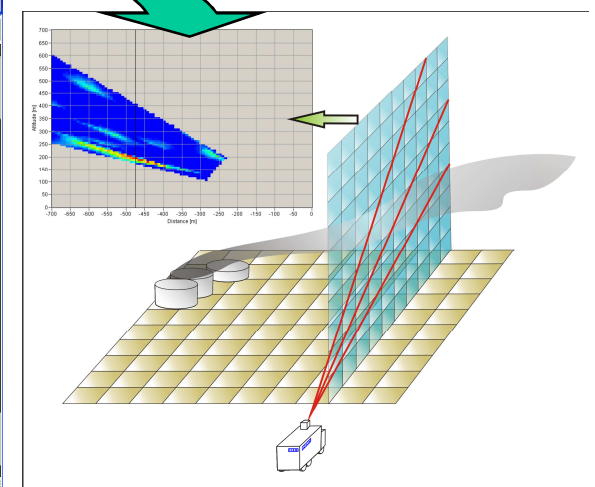


Conversion LIDAR télémétriques en SIG → vers le monde industriel

Une nécessité pour l'application LIDAR sur site industrielle (hétérogénéité horizontale et verticale)
Afin de comprendre les phénomènes, d'être opérationnel c'est-à-dire un outil décisionnel



A screenshot of a software interface for LIDAR data conversion. The window title is 'v6.1.vi'. It contains several sections: 'Fichier initial', 'Dossier d'enregistrement', 'Enregistrement géographique' (with fields for coordinates and datum), 'Zénith (°)' (set to 90.00), 'Equirect: "NAD" / "WGS84"', 'UTM (WGS84)', 'Supprimer les fichiers du "trame non"', 'Fichier final', and 'Raster 1', 'Raster 2', 'Raster 3'. A 'Convertir' button is at the bottom right. A 'Transparence (%)' slider is set to 50.



Coordonnées cartésiennes =

- $x = x_0 \cdot \text{abs}[\sin(\text{zénith})]$
- $y = y_0 \cdot \text{abs}[\sin(\text{zénith})]$
- $z = \text{sqrt}[x_0^2 + y_0^2] \cdot \cos(\text{zénith})$

Où

x_0 = longueur. $\sin(\text{azimut})$
 y_0 = longueur. $\cos(\text{azimut})$
 Zénith = angle élévation LIDAR
 Azimut = orientation horizontale

$x' = x \cdot \cos \alpha + y \cdot \sin \alpha$

$y' = y \cdot \cos \alpha - x \cdot \sin \alpha$

$z' = z$
 $x'' = x'$

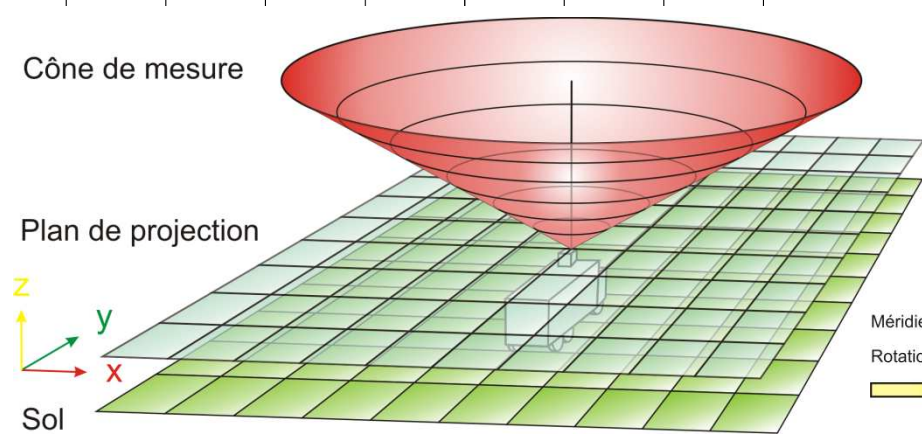
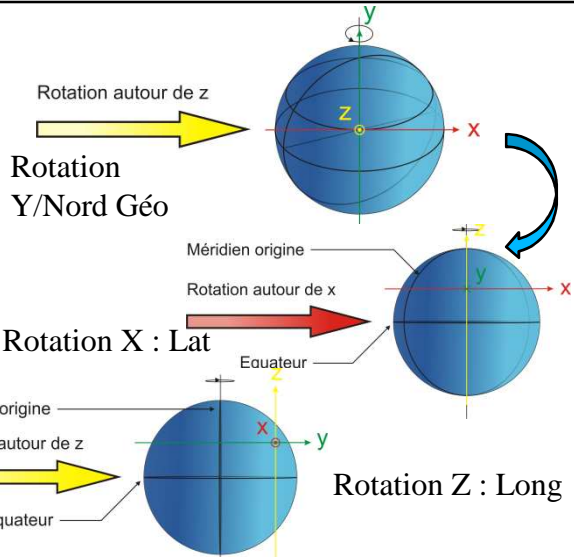
$y'' = y' \cdot \cos(\text{lat} - 90) + z' \cdot \sin(\text{lat} - 90)$

$z'' = z' \cdot \cos(\text{lat} - 90) - y' \cdot \sin(\text{lat} - 90)$

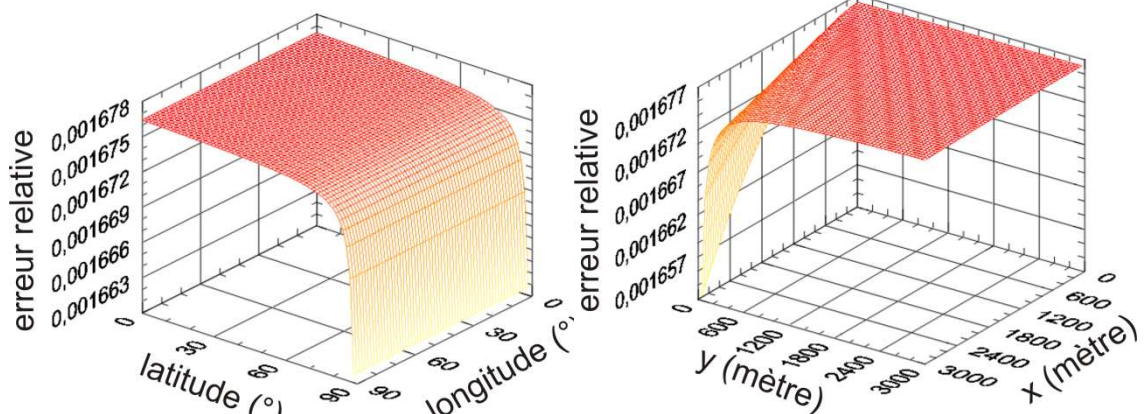
$x''' = x'' \cdot \cos(-\text{lon} - 90) + y'' \cdot \sin(-\text{lon} - 90)$

$y''' = y'' \cdot \cos(-\text{lon} - 90) - x'' \cdot \sin(-\text{lon} - 90)$

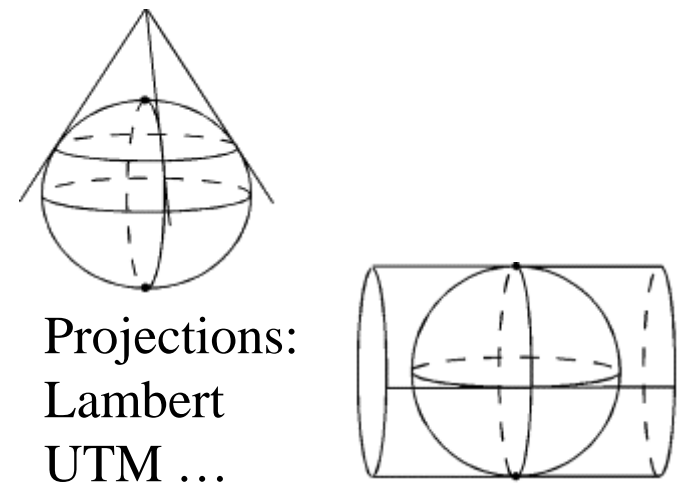
$z''' = z''$



$x'''' = x''' + R \cdot \cos(\text{lat}) \cdot \cos(\text{lon})$
 $y'''' = y''' + R \cdot \cos(\text{lat}) \cdot \sin(\text{lon})$
 $z'''' = z''' + R \cdot \sin(\text{lat})$

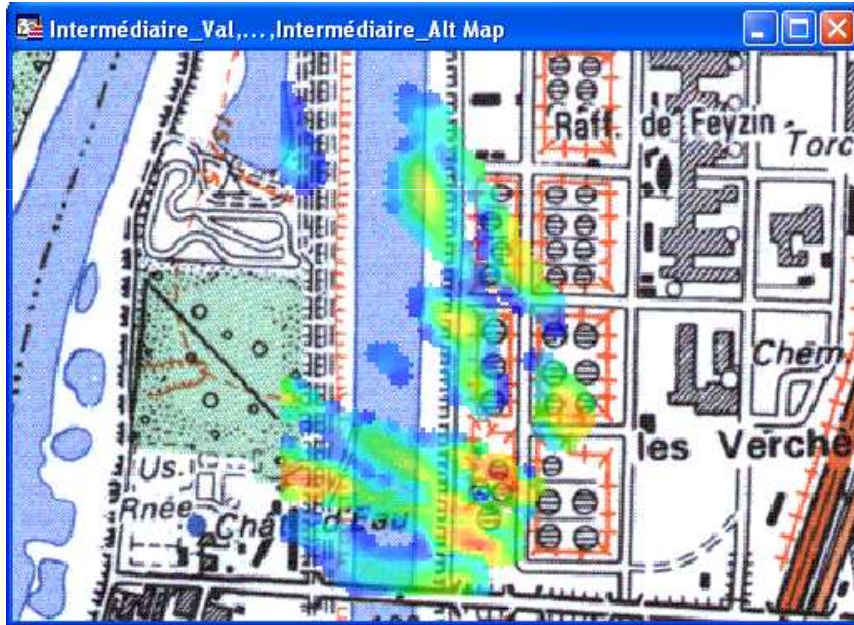
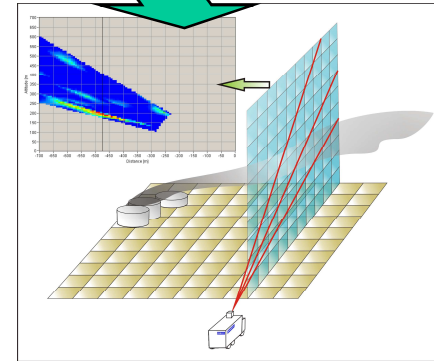
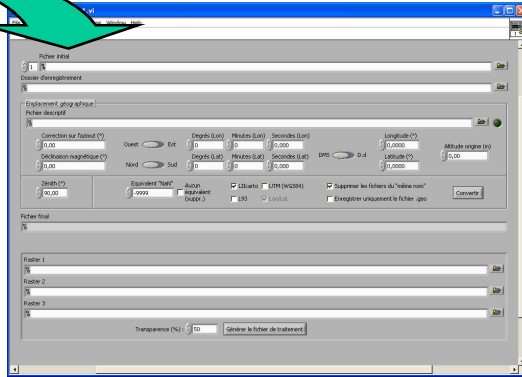
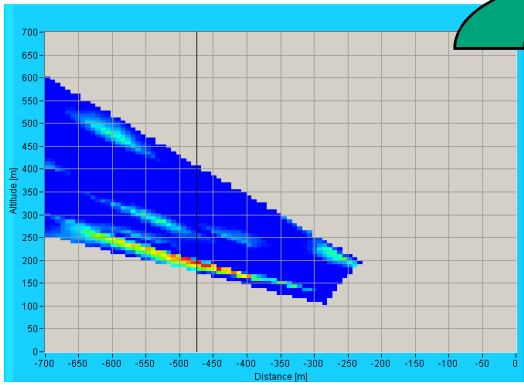


Erreurs relatives maximales sur la variation de la latitude découlant de l'approximation sur la sphéricité de la Terre. Graph. de gauche : $x = y = 3000\text{m}$. Graph. de droite $\text{lon} = \text{lat} = 45^\circ$



Logiciel INERIS de conversion : disponible si besoin
Data LIDAR NetCDF → UTM, Lambert sur pivot WGS84

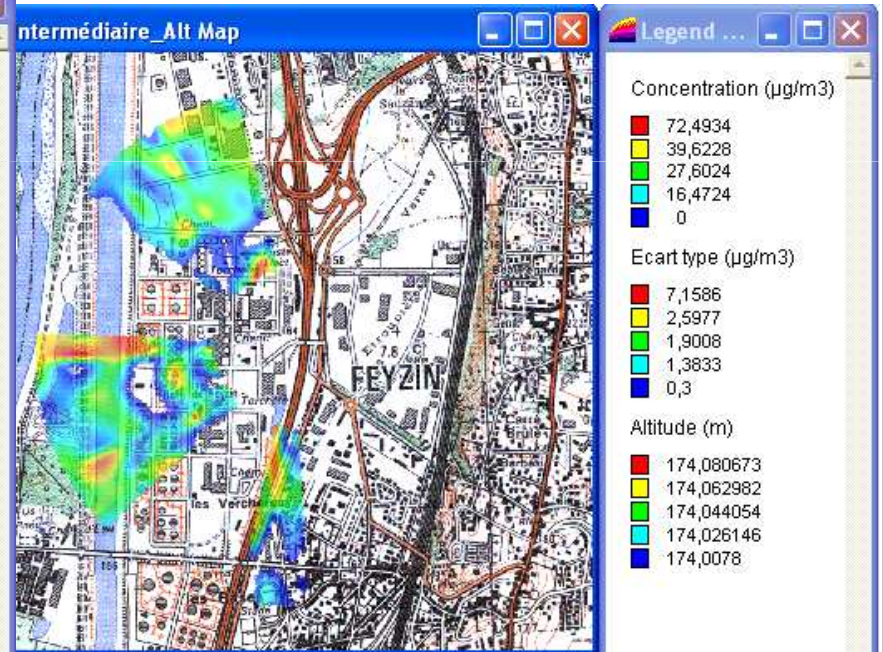




Info Tool

Intermédiaire_Val : 56,1829
 Intermédiaire_Acc : 4,6927
 Intermédiaire_Alt : 207,3673

3 objects in 3 tables.



Info Tool

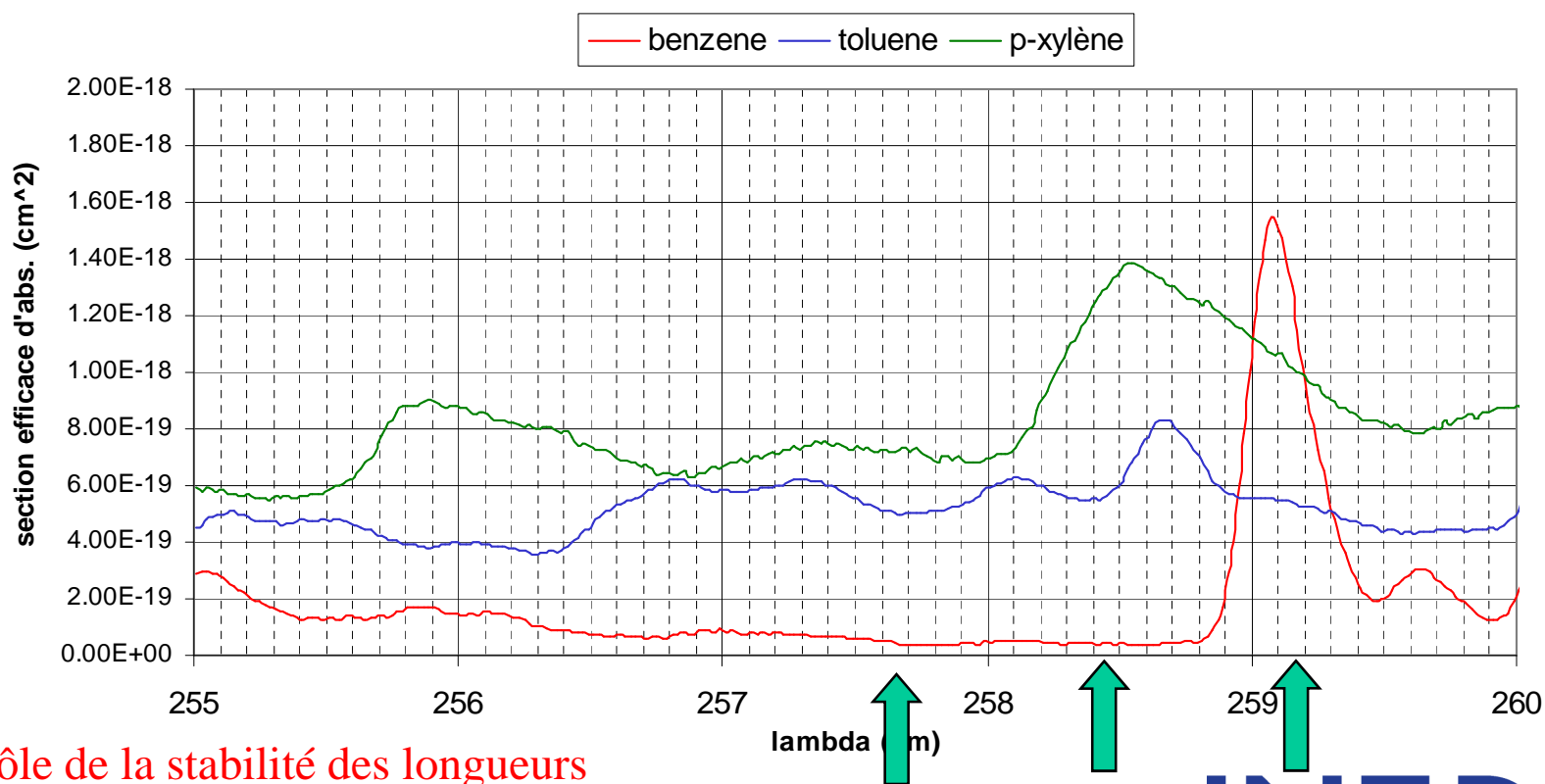
Intermédiaire_Val : 65,9939
 Intermédiaire_Acc : 1,3788
 Intermédiaire_Alt : 174,0330

3 objects in 3 tables.

Surveillance des émissions industrielles

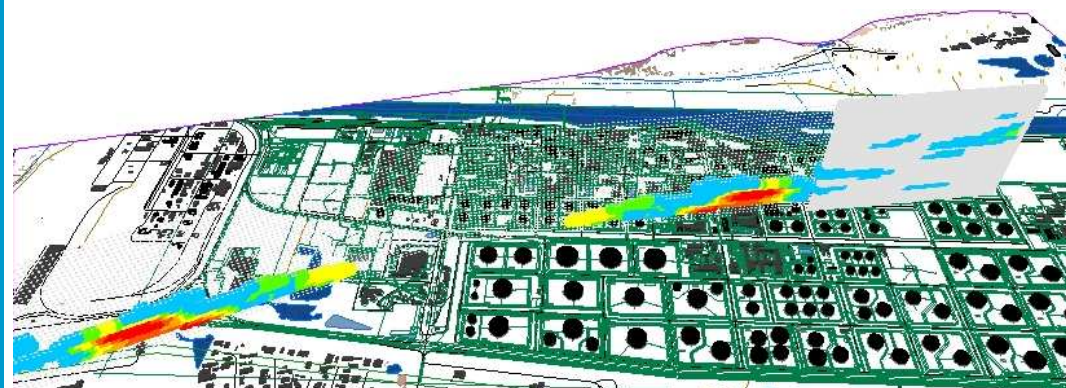
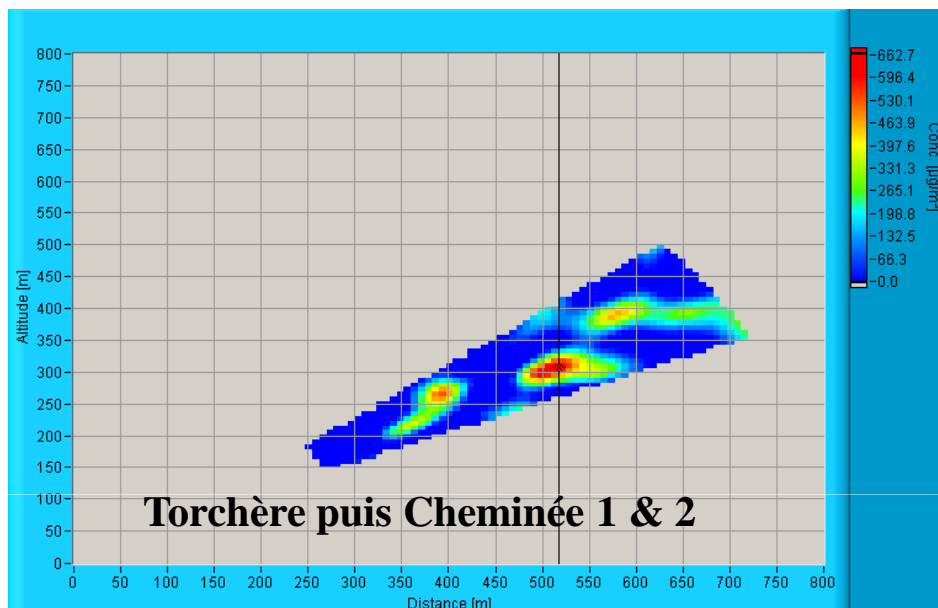
Spectre d'absorption moléculaire: interférences de polluants sur le benzène
Nécessité d'une approche M-DIAL (3 à 18 longueurs d'ondes suivant le polluant)

M-DIAL Wavelength for **Benzene**



Besoin : contrôle de la stabilité des longueurs d'ondes afin d'optimiser la sensibilité

Surveillance industrielle: émissions SO₂ (torche, cheminée)



Mesures LIDAR converties en mesures SIG
Longitude, latitude, altitude, concentration, erreur



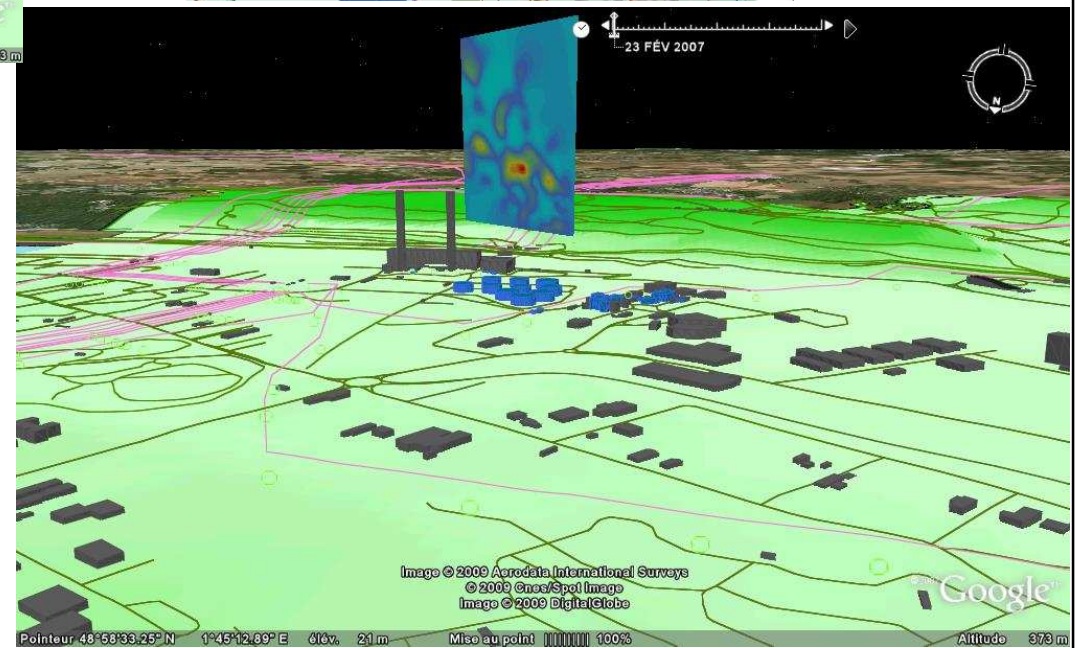
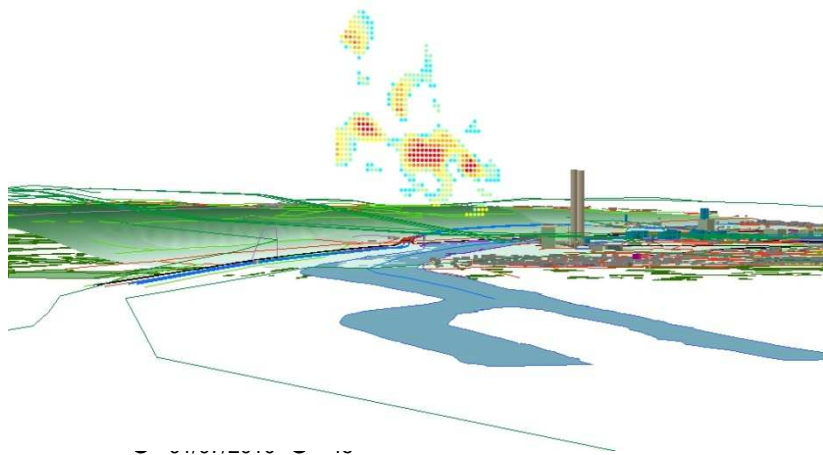
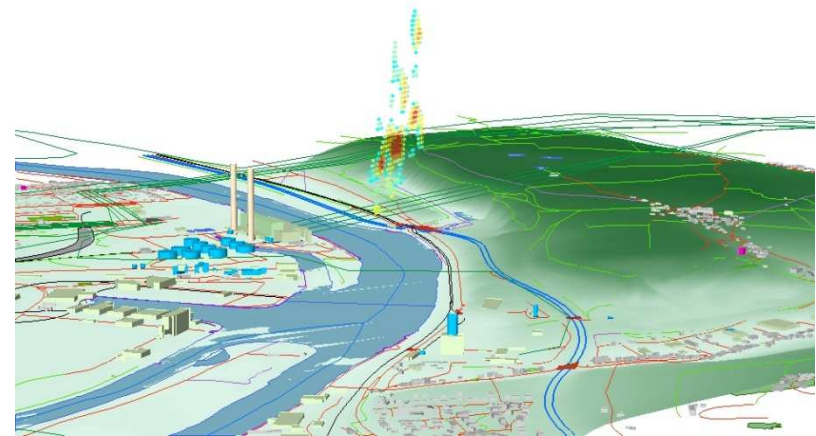
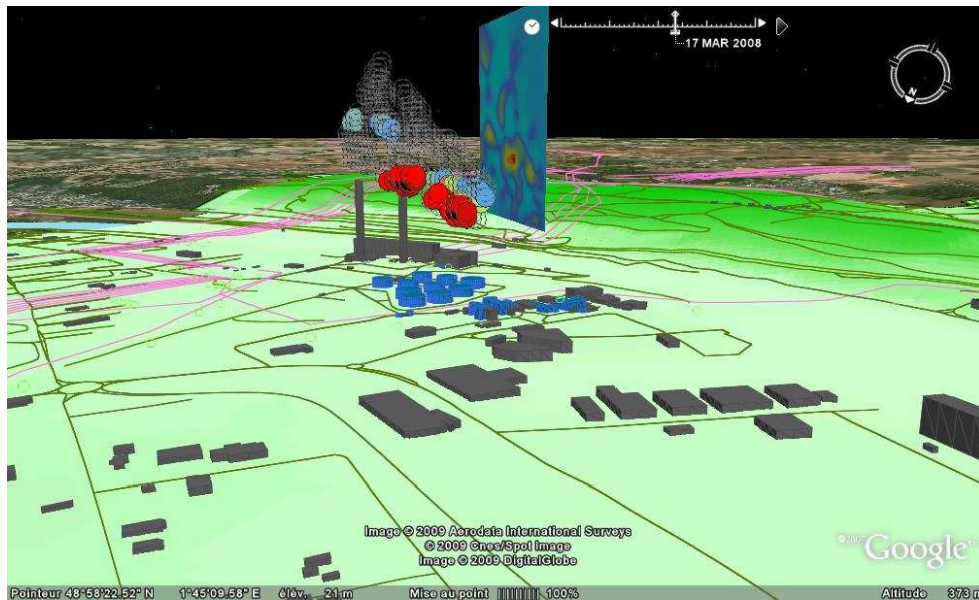
Résultats :

Caractérisation de la dispersion des panaches vs distance
Évaluation d'émissions de torchères (données inconnues)

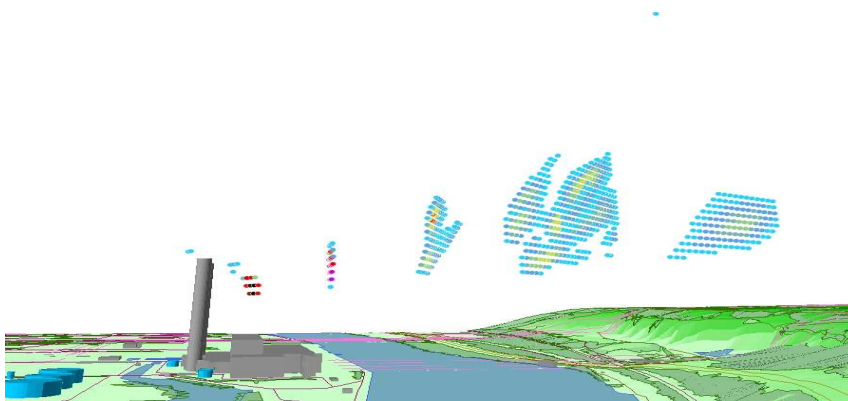
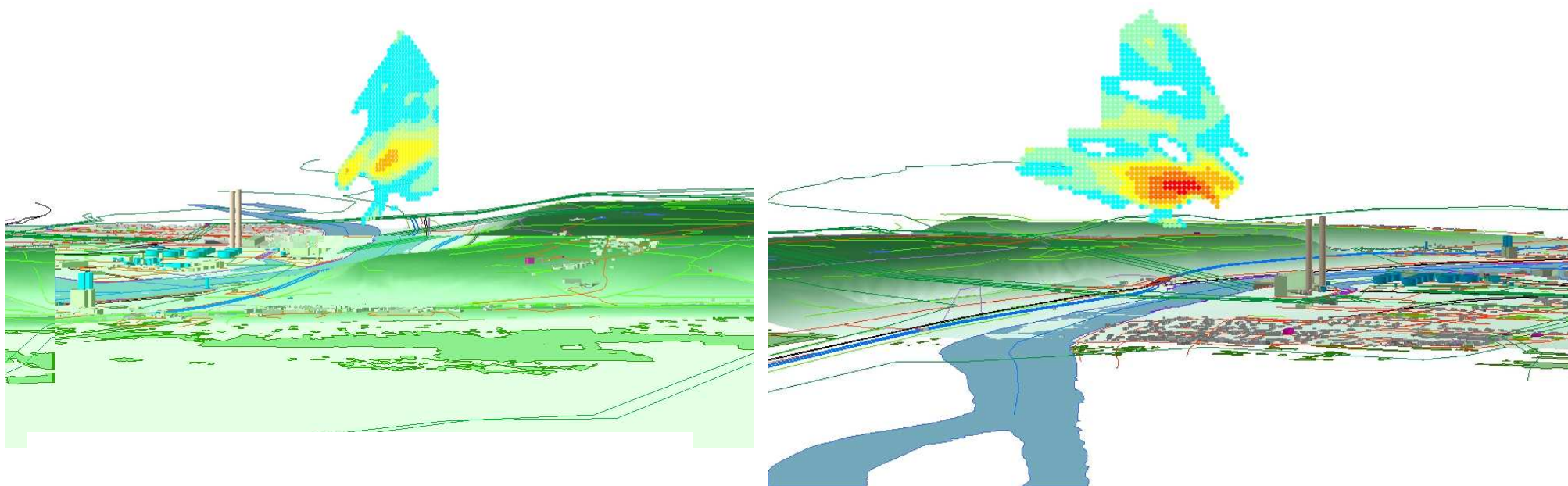
Apports :

Données d'entrées pour des modèles de dispersion
information en matière de régulation des émissions

Surveillance industrielle: émissions SO_2 (torche, cheminée)



Surveillance industrielle: émissions PM (cheminée)



Résultats :

Caractérisation dispersion panache/distance

Suivi temporel des émissions de poussières

Apports :

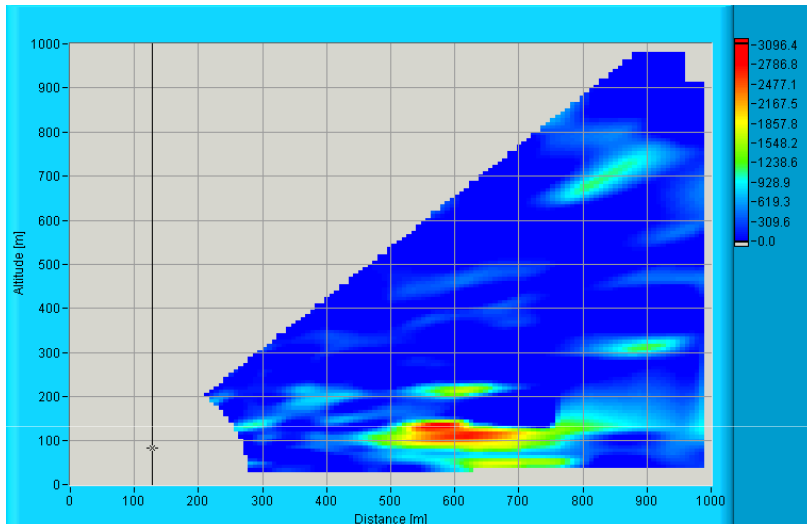
Données d'entrées pour des modèles de dispersion

Etude comparative des dispersions gaz/particules

information en matière de régulation des émissions

Calcul des flux de SO₂ : principe de base

SO₂ Concentration 2008-06-18 16h-17h



$$F = V * \sin(\alpha) * S * \text{Conc}$$

$$F = V * \sin(\alpha) * S * \text{Conc}$$

V = horizontal wind speed

a = angle between V and Lidar profile

S = plume surface

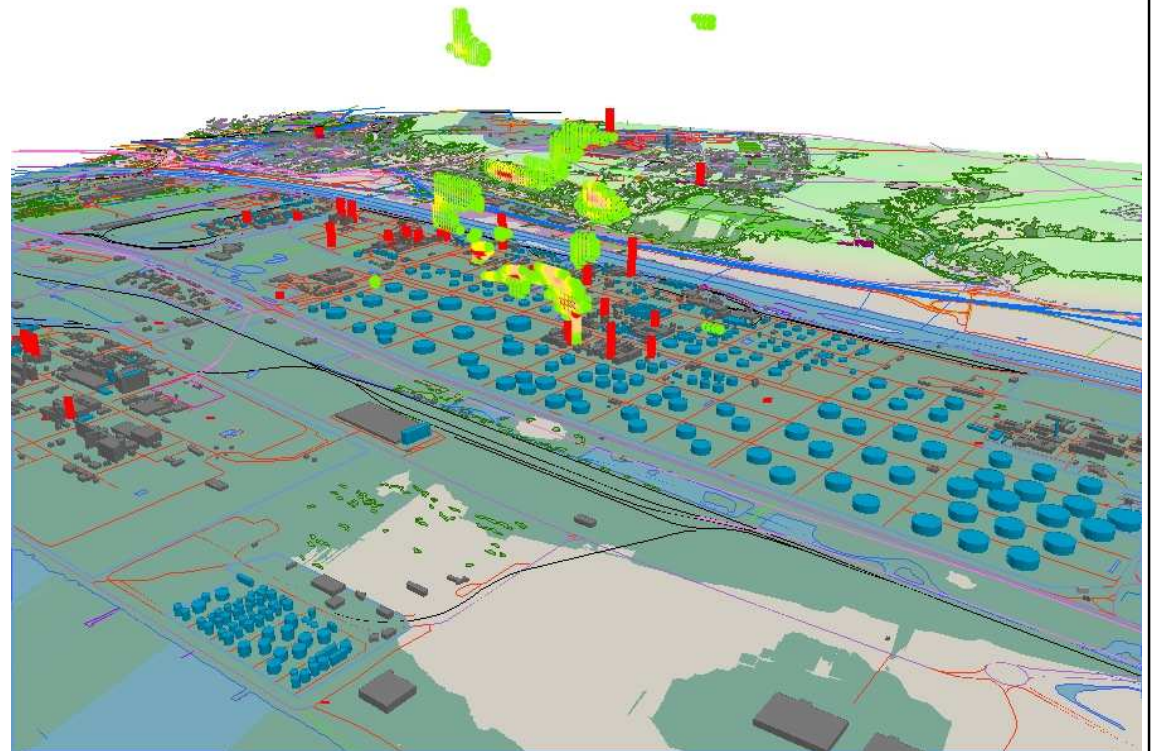
Conc = average concentration in plume

Comparaison Flux LIDAR/analyseurs

Ecart < 25%

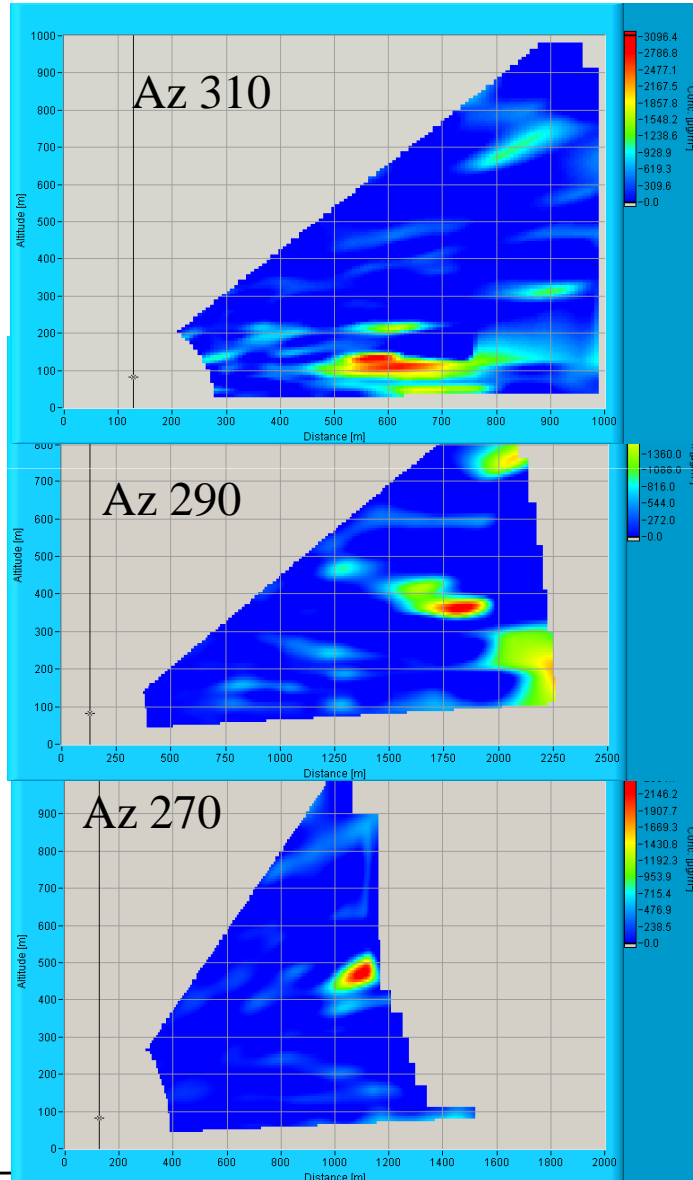
Principales sources d'erreur :

- Erreur sur direction du vent (Cos !)
- Erreur sur vitesse du vent (si V faible)
- Erreur sur définition de la surface/interpolation
- Erreur sur la mesure ($2 * \sigma < 5\%$)



SO2 results : flux calculation

SO2 Concentration 2008-06-18 16h-17h (local time)



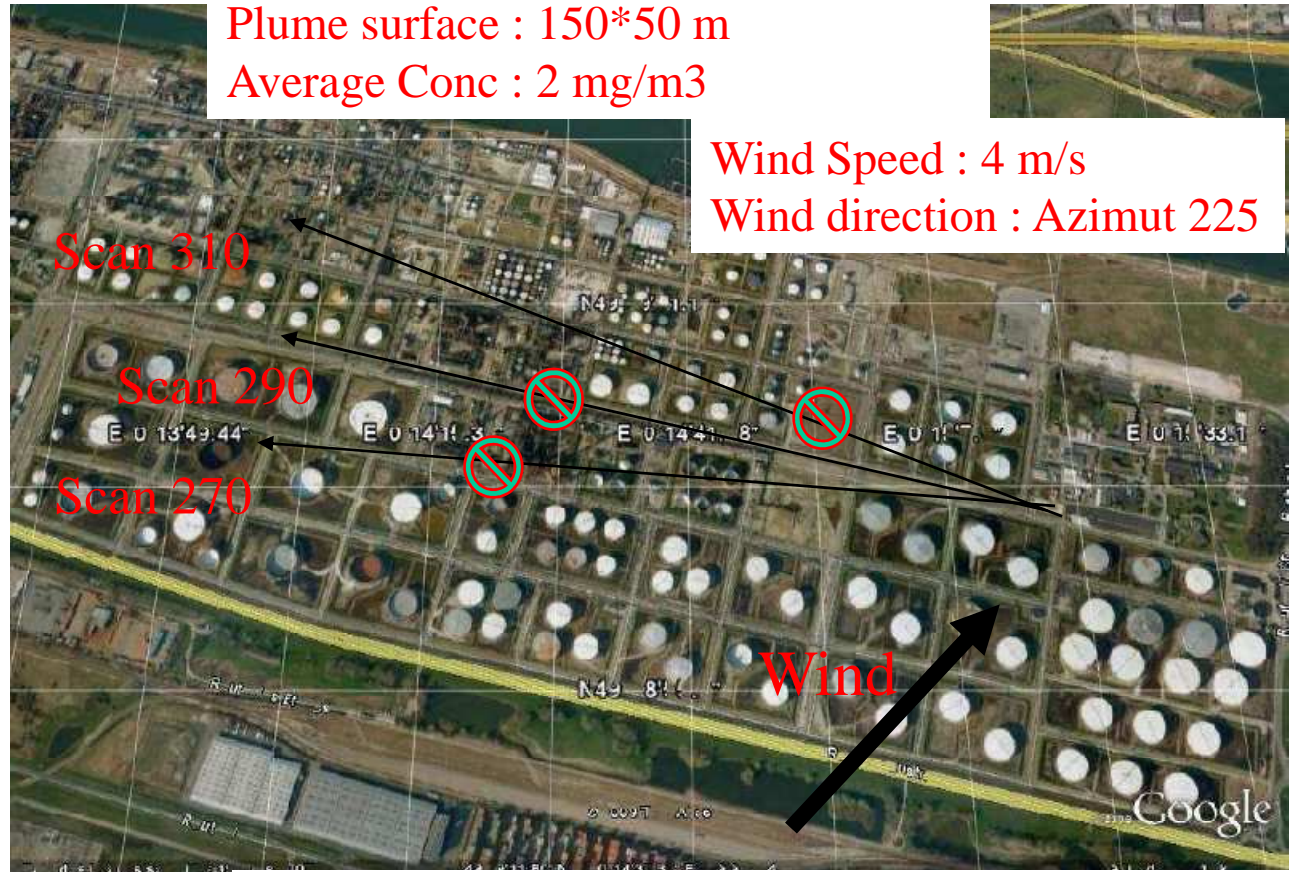
LIDAR profile : Azimut 310, 290, 270

Plume surface : 150*50 m

Average Conc : 2 mg/m3

Wind Speed : 4 m/s

Wind direction : Azimut 225

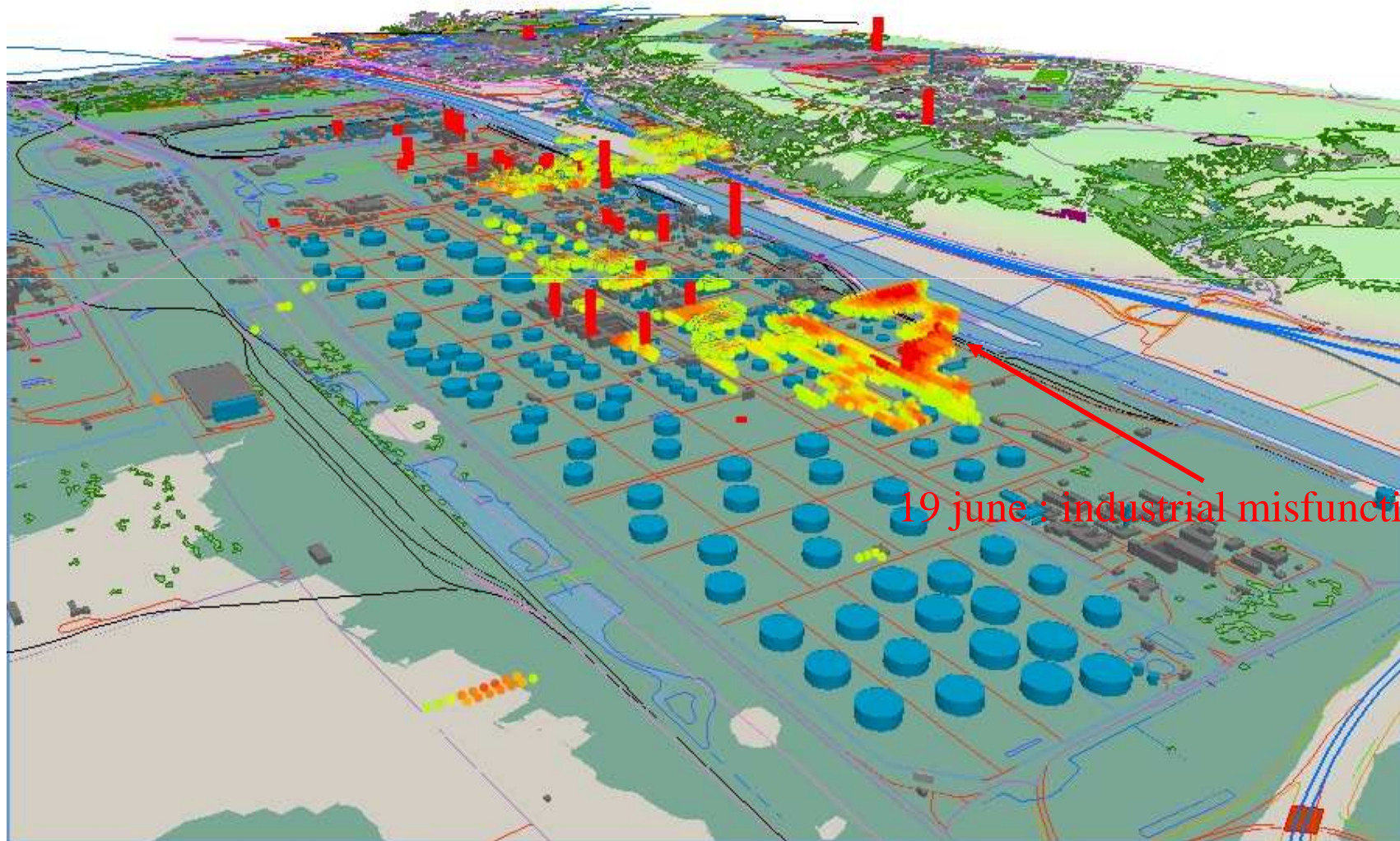


$$F_{310} \text{ Flare} = 150 \cdot 50 \cdot 2 / 1000 \cdot \sin(56) \cdot 4 = 40 \text{ g/s}$$

$$F_{290} \text{ D11} = 75 \cdot 50 \cdot 2 / 1000 \cdot \sin(36) \cdot 4 = 17 \text{ g/s}$$

$$F_{270} \text{ D11} = 75 \cdot 100 \cdot 1,5 / 1000 \cdot \sin(16) \cdot 4 = 13 \text{ g/s}$$

LIDAR Results for diffuse emissions : Benzene & Toluene

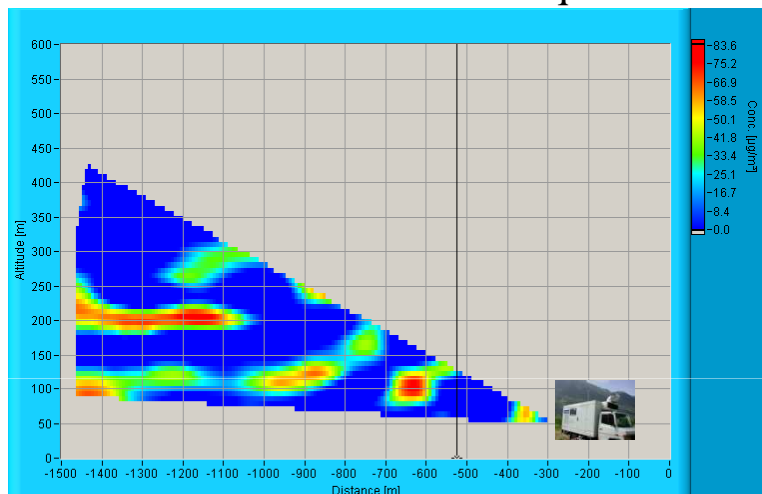


19 june : industrial malfunctioning

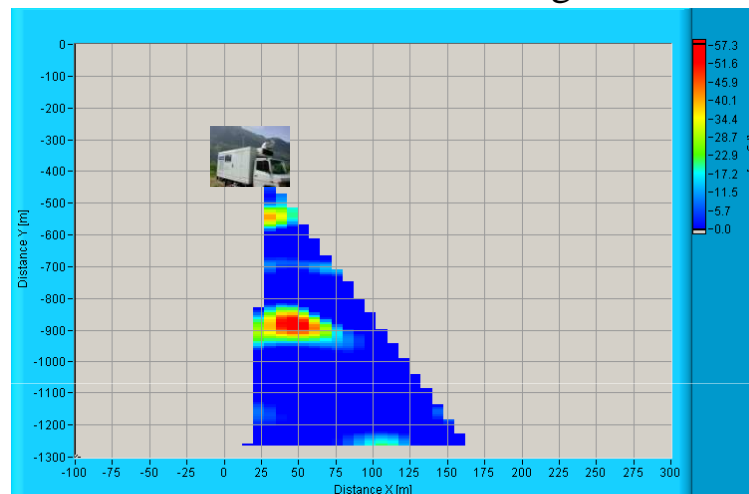
IS

Localisation d'émissions industrielles : cas du benzène

Profil vertical : unité aromatique



Profil horizontal : bacs de stockage

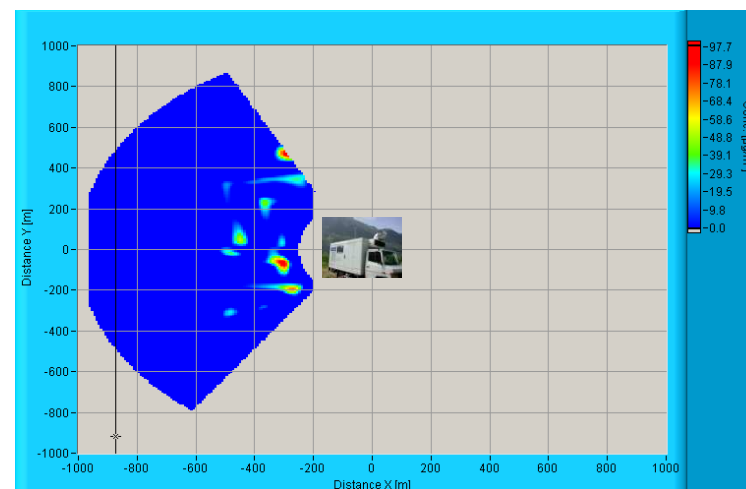


Apports des résultats LIDAR :

Localise des émissions issues des :

- Unités de production (diurne)
- Canalisations/vannes (continue)
- Bacs (dépendances en T° et Pression)
- Traitements des eaux (diurne)

Profil horizontal : site industriel



LIDAR Results for diffuse emissions : Benzene & Toluene

Benzene : 17/06/2008 evening to 18/06/2008 morning



Wind direction 18/06 morning
Major contribution

Wind direction 17/06 evening
small contribution

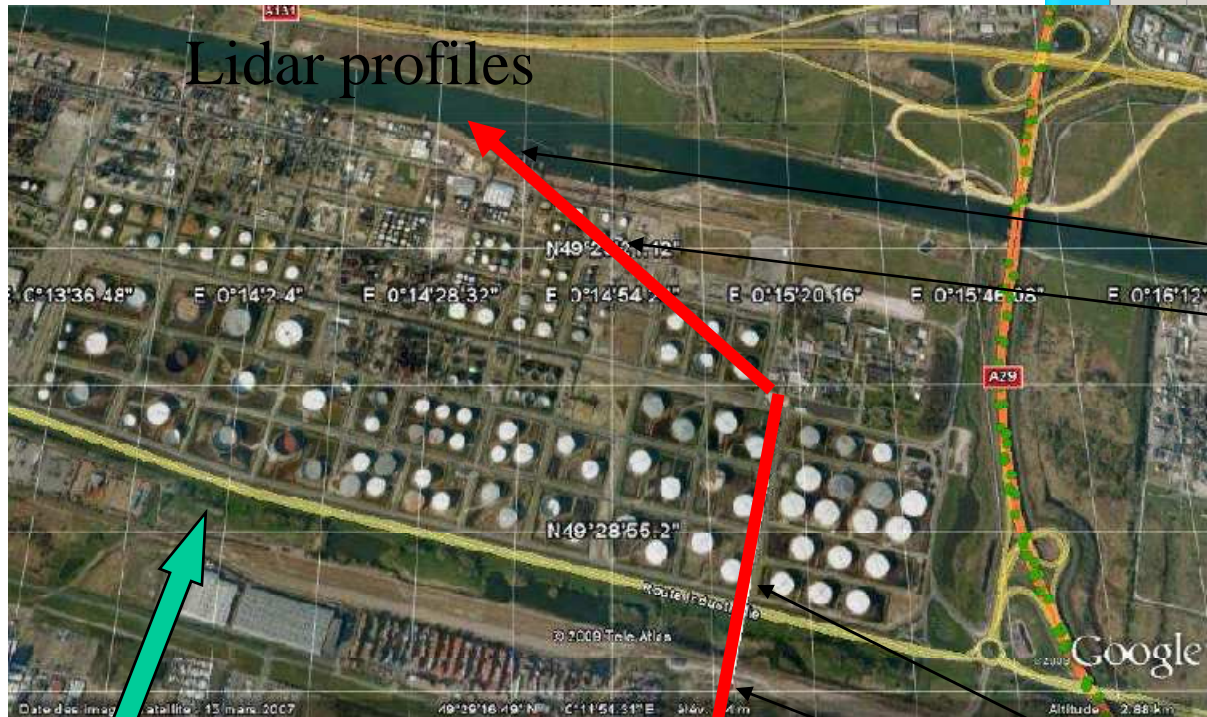
Boat Loading

Average Concentration on all spots : $60\mu\text{g}/\text{m}^3$

Max Concentration : $350\mu\text{g}/\text{m}^3$

INERIS

Benzene Results : Flux calculation on 18/06



Lidar profiles

$$F_B \text{ 320 tank} = 0,025 * 25 * 0,15 * \sin(120) * 4 = 0,3 \text{ g/s}$$

$$F_B \text{ 320 loading/process} = 0,1 * 25 * 0,4 * \sin(120) * 4 = 3,46 \text{ g/s}$$

$$F_B \text{ 190 tank} = 0,025 * 25 * 0,2 * \sin(10) * 4 = 0,1 \text{ g/s}$$

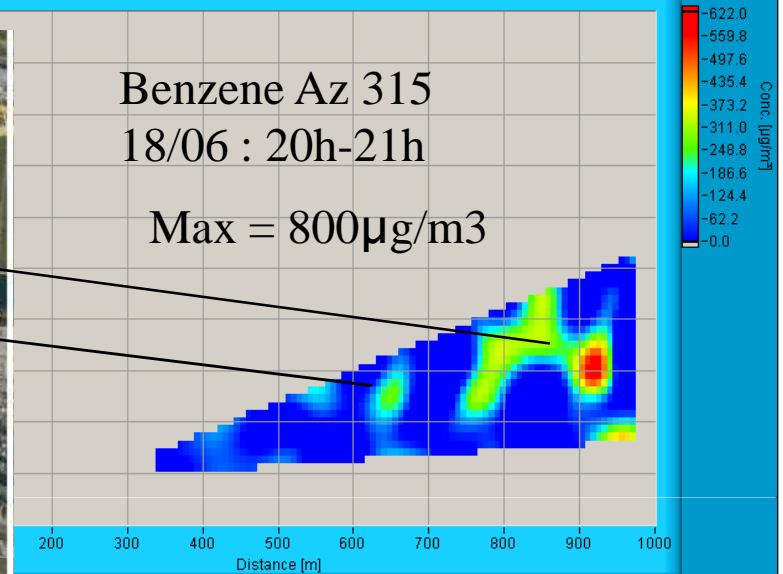
$$F_B \text{ 190 after tank} = 0,05 * 50 * 0,6 * \sin(10) * 4 = 2 \text{ g/s}$$

B seen in altitude on Az190 does not correlate to emissions from RN, except if vertical wind profile changes

Benzene Az 315

18/06 : 20h-21h

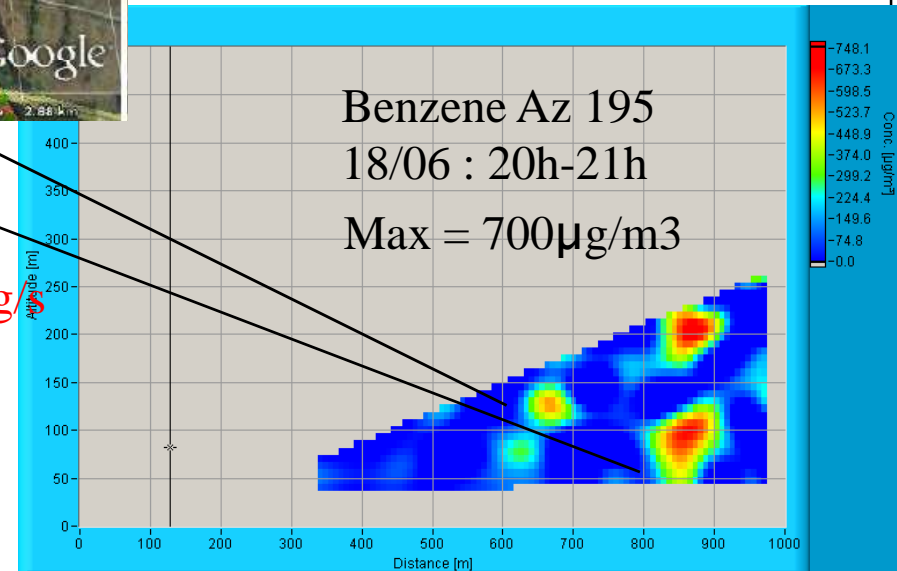
Max = 800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$



Benzene Az 195

18/06 : 20h-21h

Max = 700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$



Benzene Results : Flux calculation on 18/06

$$F_B\ 320\ 650 = 0,025 * 25 * 0,3 * \sin(120) * 4 = 0,6\ \text{g/s}$$

$$F_B\ 320\ 900 = 0,1 * 25 * 0,4 * \sin(120) * 4 = 3,46\ \text{g/s}$$

Error calculation : C*S : 10%

α : 30% (= $\sin(20)/\sin(\alpha)$), V : 20% (1/5m/s)

Error around : 60%

$$F_B\ 190\ \text{tank} = 0,025 * 25 * 0,2 * \sin(10) * 4 = 0,1\ \text{g/s}$$

$$F_B\ 190\ \text{after tank} = 0,05 * 50 * 0,6 * \sin(10) * 4 = 2\ \text{g/s}$$

Error calculation : C*S : 10% ; α : 50% ; V : 20%

Error around : 80%

compare to SOF

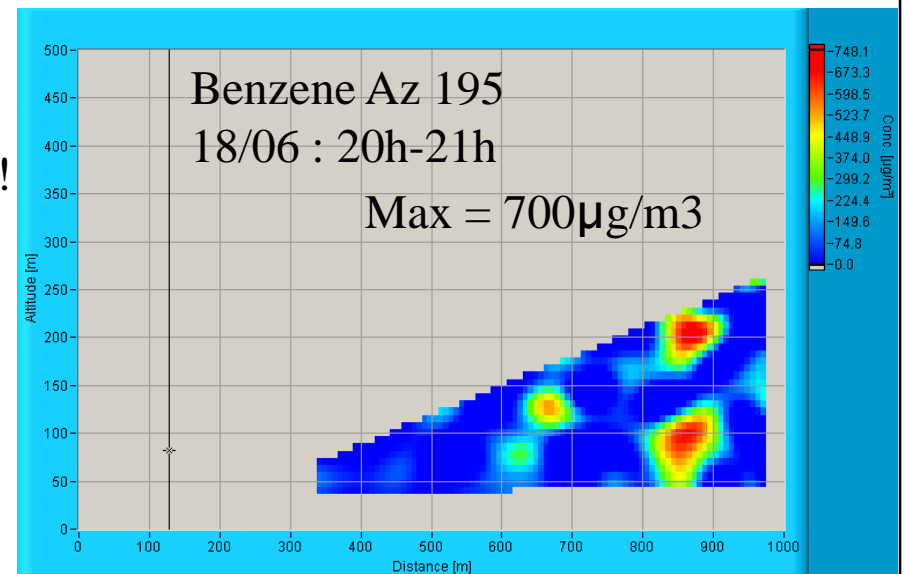
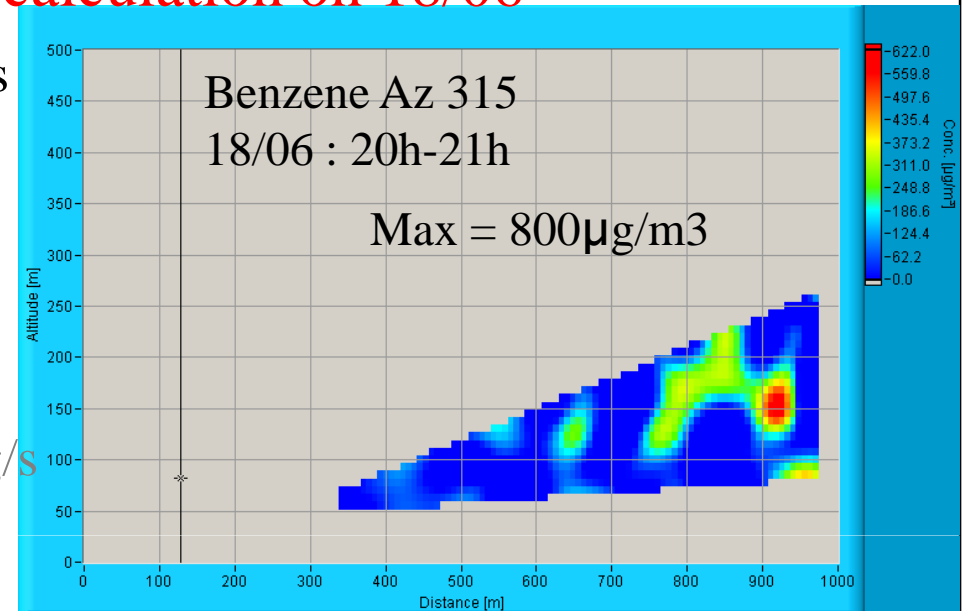
Sum of B flux **5 g/s (Lidar)** for all site, under estimation !!!
as all west part is forgotten

If Benzene ~ 2% of VOC, then 20% of Aromatics

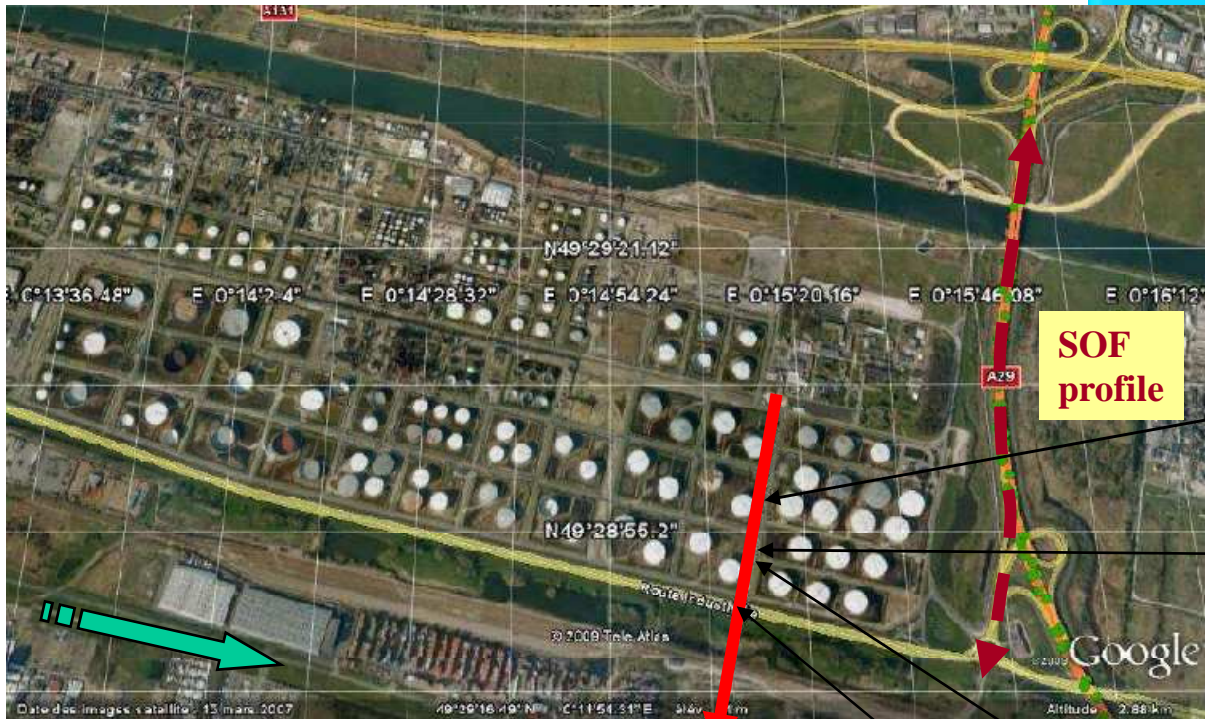
Then : SOF flux for VOC = 1362 Kg/h for all site

Then SOF "Benzene" ~ $1362/3600 * 0.02 = 7.5\ \text{g/s (sof)}$

fluxes (lidar, sof) are in the same order of magnitude



Benzene & Toluene Results : Flux calculation on 19/06



Wind speed : 4m/s, Wind D : 300°

Lidar profiles

Both B and T are seen at same location

$F_{Benzene} = 11 \text{ g/s}$

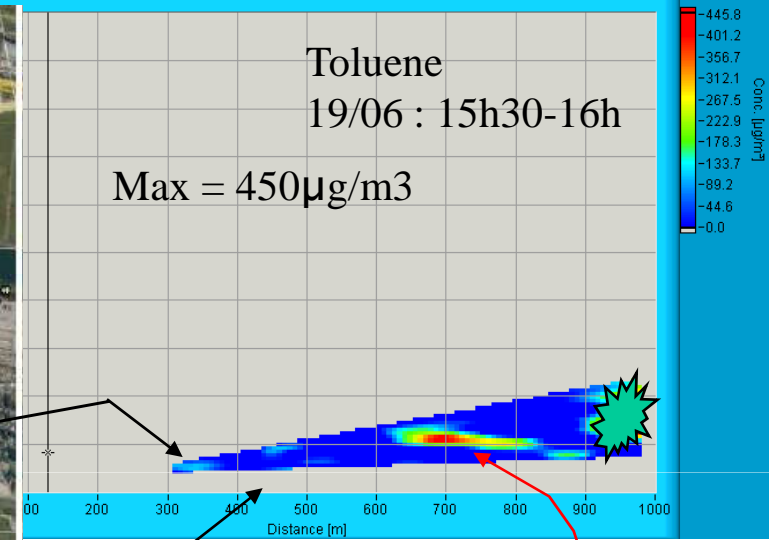
$F_{Toluene} = 3 \text{ g/s}$

SOF VOC : 11 kg/h

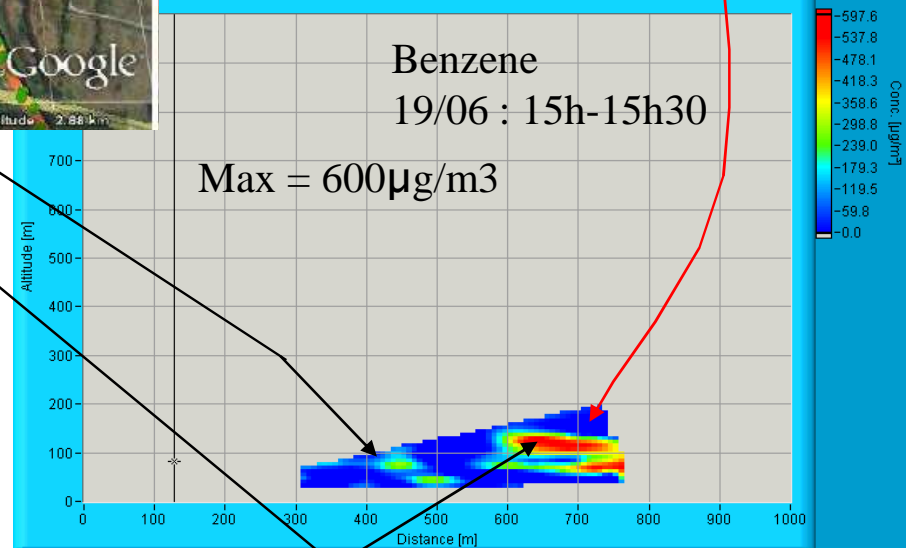
total flux from east part

Comparable if $B = 3,6\%$ of VOC and $T = 1\%$ of VOC

Toluene
19/06 : 15h30-16h
Max = 450 $\mu\text{g}/\text{m}^3$



Benzene
19/06 : 15h-15h30
Max = 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$





D'autres approches optiques

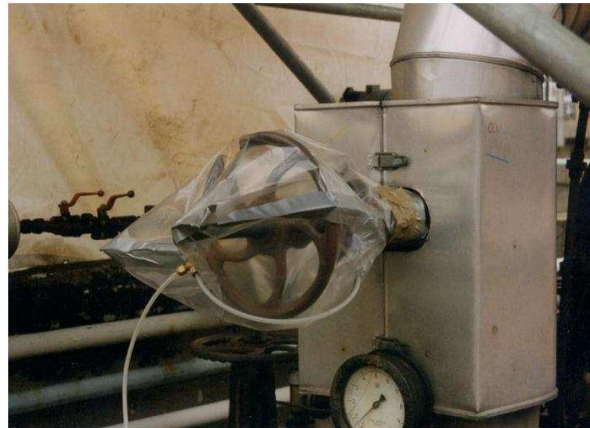
**Finalisée ou nécessitant des travaux de R&D
Mais répondant à des obligations réglementaires**

- Caméra IR :
Détection de fuite sur site industriel (LDAR)
- LIBS :
Surveillance des ambiances de travail impliquant des nano
Surveillance des effluents gazeux

Détection locales d'émissions fugitives de COV

le LDAR / Leak Detection And Repair

Deux méthodes de détection des émissions fugitives de COV sont réglementées et utilisées au sein des sites de production en France et dans le monde. Le *Bagging* (i.e. « ensachage ») et le *Sniffing* (i.e. « reniflage ») sont les méthodes qui permettent de détecter mais également de quantifier les émissions fugitives de COV.



Techniques lourdes à mettre en œuvre
Caractérisation d'un site Longue
Le bagging est très rare !
Le calcul du flux indirect (sniffing)
Relation empirique C/F

Besoin de gain de temps
Besoin d'en améliorer les perf.

Optical Gaz Imaging : cas Imagerie passive

Les cameras IR utilisent les différences d'absorption IR dans leur champ de vision pour obtenir une détection. Un panache émis contenant des composés absorbant dans l'IR va occasionner une absorption des IR émis par le fond de scène, absorption susceptible d'être détectée et superposée à l'image réelle de la scène. Il en résulte l'apparition et la visualisation en temps réel des panaches émis. Chaque camera est plus ou moins spécifique à une famille de composés, en rapport à leur propriétés optiques: alcanes, alcènes, CFC, etc.



Systèmes :

Passif, multi ou hyper spectral,
Actif (sur détection CH₄) / BAGI

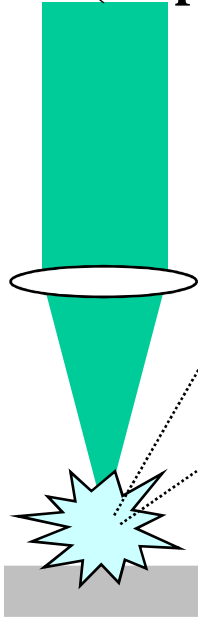
BESOINS :

Actuellement seulement les passives
Mais pb de sensibilité (distance mini/concentration)
Et pb de sélectivité gaz/vapeur d'eau/interf.

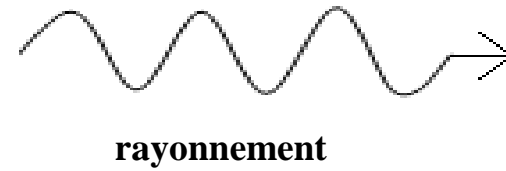
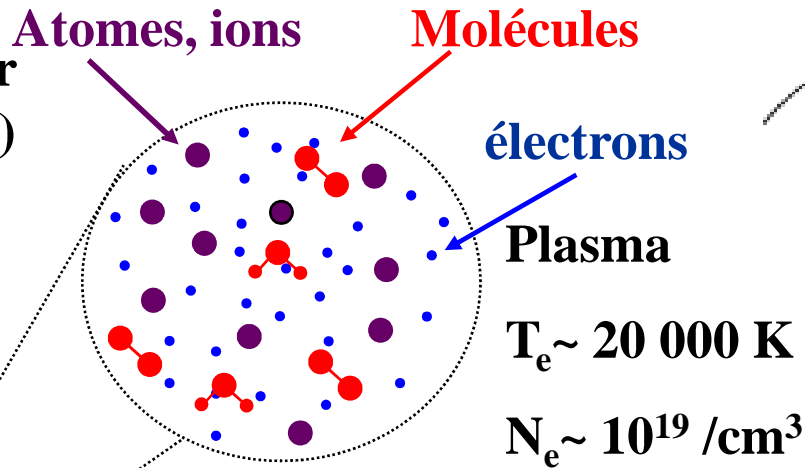
	Laser Imaging System	Sandia National Laboratory	Pacific Advanced Technology	FLIR
Plage spectrale	IR	IR	IR	IR
Mode de fonctionnement	Actif	Actif	Passif	Passif
Visualisation en temps réel	Oui	Oui	Oui	Oui
Coût	125 000 \$	200 000 à 300 000 \$	150 000 \$	110 000 \$

Spectroscopie de Plasma Induit par Laser : LIBS

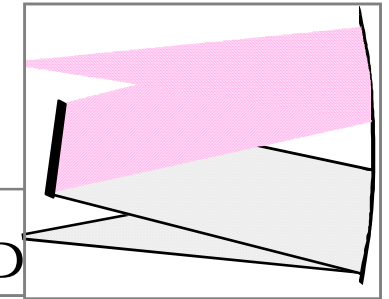
Impulsion laser
brève (ns-ps-fs)



Échantillon :
*solide, liquide,
gaz, aérosols.*

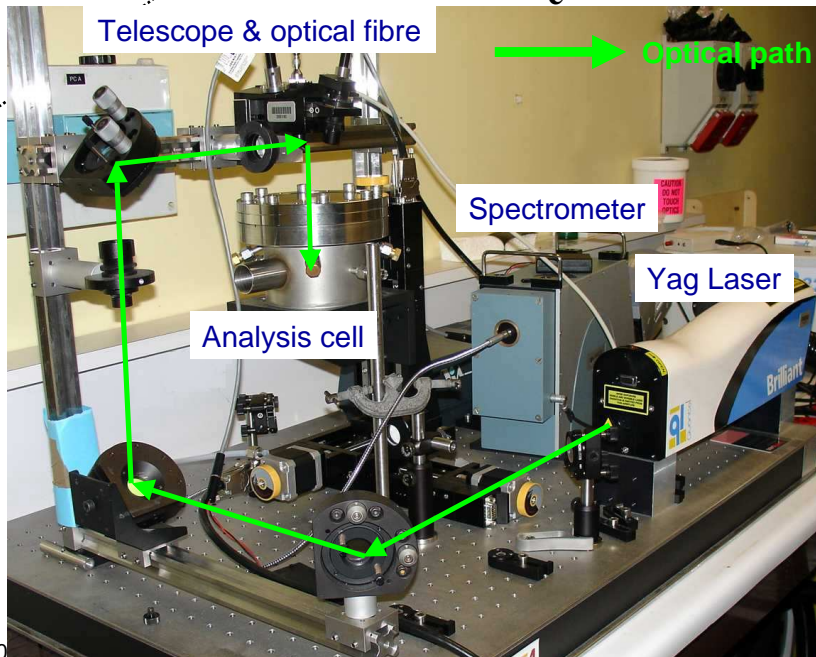
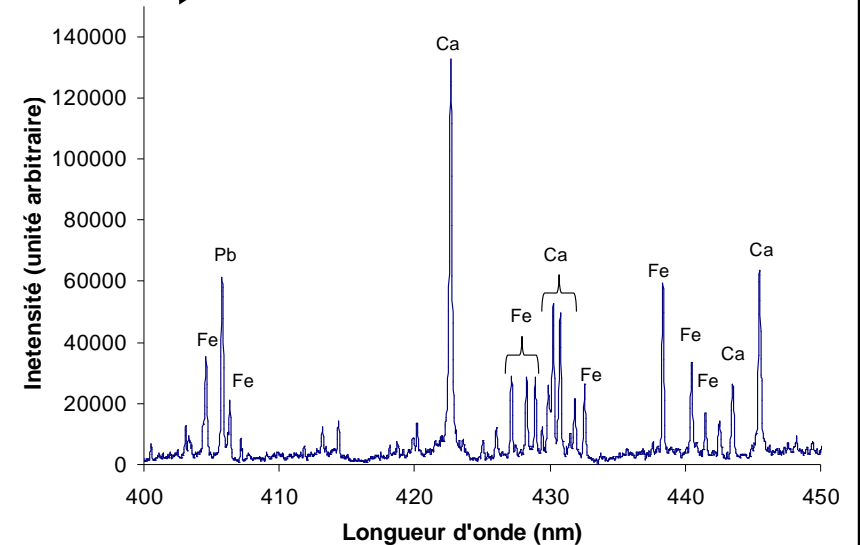


Spectromètre



ICCD

Spectre d'émission atomique
et moléculaire

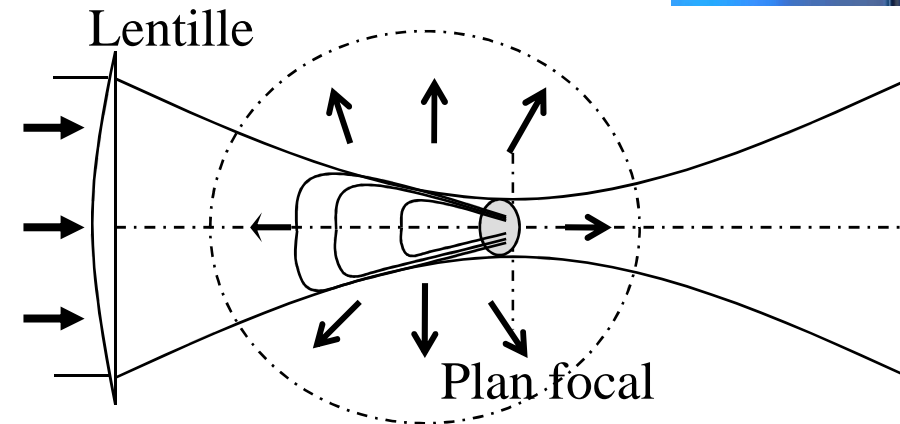
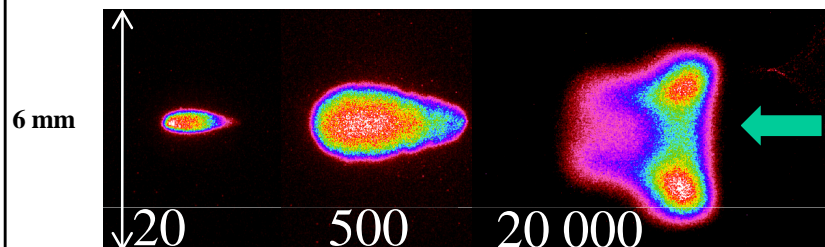


La mesure de particules par technique LIBS



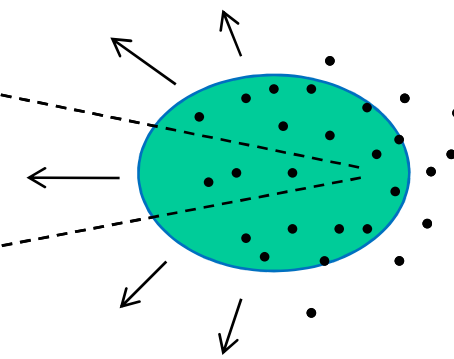
LIP dans un gaz

$\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\Delta t = 5 \text{ ns}$



LIP dans un gaz + particules ($\sim < 10 \text{ mg/m}^3$)

- Probabilité d'interaction laser particules faible
- plasma englobe particules durant son expansion
- LIBS particules = interaction plasma particules



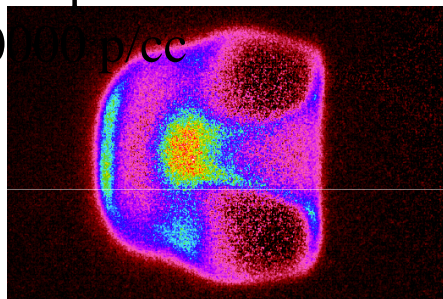
INERIS

La mesure de particules par technique LIBS

Le plasma vaporise les particules et ionise les atomes → émission de lumière

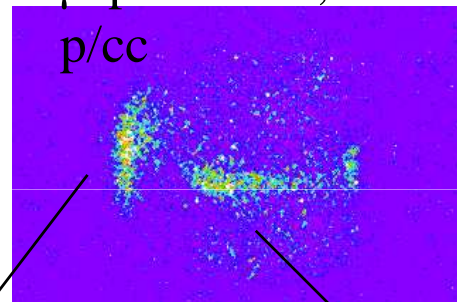
Imagerie spectrale de particules de Chlorure de Sodium dans un LIP

Nanoparticules de 40 nm,
40 p/cc



Délai
= 20 μ s

μ -particules, 100
p/cc



Une
particule

Une deuxième
particule

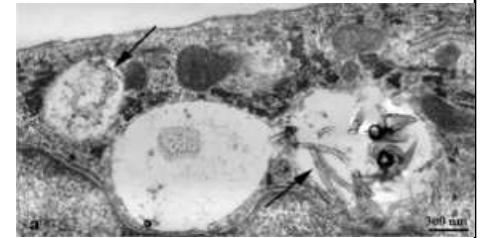
- La matière excitée se répartie préférentiellement sur l'axe optique
 - influence des mouvement hydrodynamiques
- détection de la lumière par le front du plasma.
- Pas de déformation du plasma induit par la présence de particules.
- Temps caractéristique de vaporisation des particules < 5 μ s.

Air, Ambiance de travail : polluants émergents les nanoparticules manufacturées, l'industrie du 21^{ème} siècle

- Tous les domaines sont concernés :



Cea



Dopage : Argent, Zinc, Titane

Pharmacie : vers un dosage ciblé (nano-médicaments)

Photovoltaïque : dépôt couche et nanostructuration

Cosmétique : Crèmes de soin, écrans solaires, pigments

Véhicules : motorisation, freins, plastiques, essences, peintures

Matériaux : surfaces autonettoyantes, bactéricides, stockage H

Électronique : miniaturisation des composants, batteries, optoélectronique,



Enjeux :

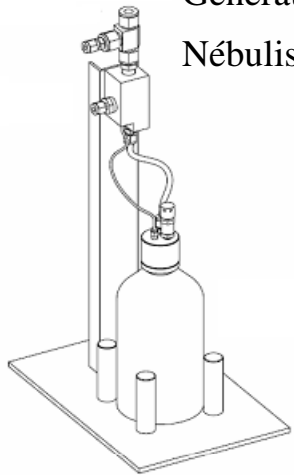
impose de maîtriser ces risques en production/utilisation et de limiter son impact (cycle de vie)

C'est un enjeu réglementaire (précaution faute de data) MAIS surtout sociétal

Etalonnage : *Le TEOM remplace le SMPS*

Générateur d'aérosols

Nébuliseur (1-500 nm)

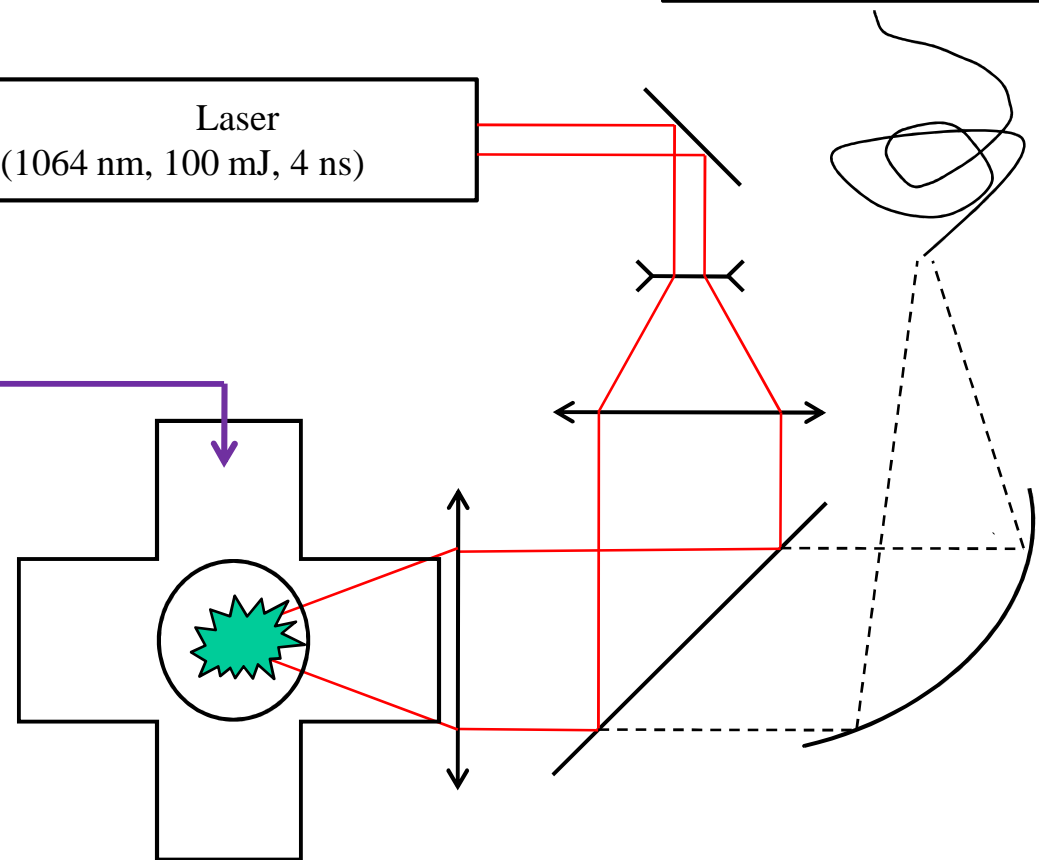


Prélèvement &
Analyse MEB/MET



Laser
(1064 nm, 100 mJ, 4 ns)

Spectromètre

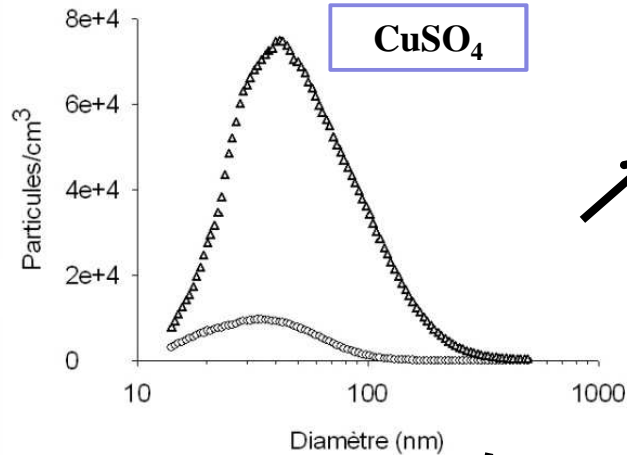
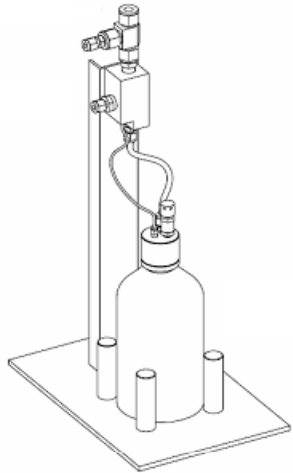


TEOM = microbalance

$\mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow \text{mg}/\text{m}^3$

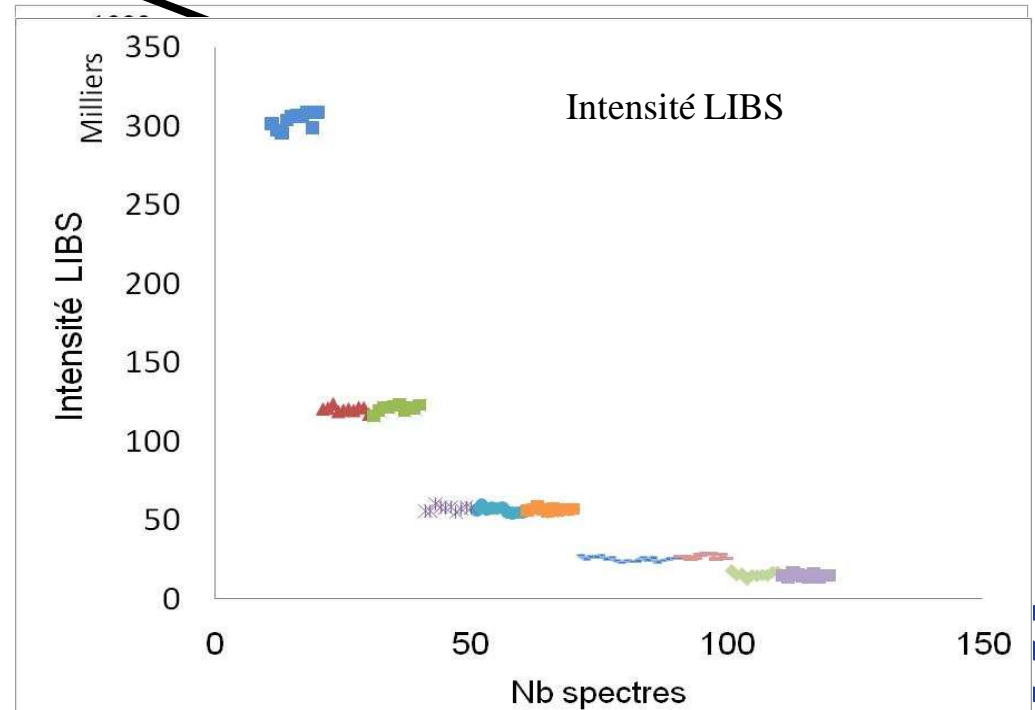
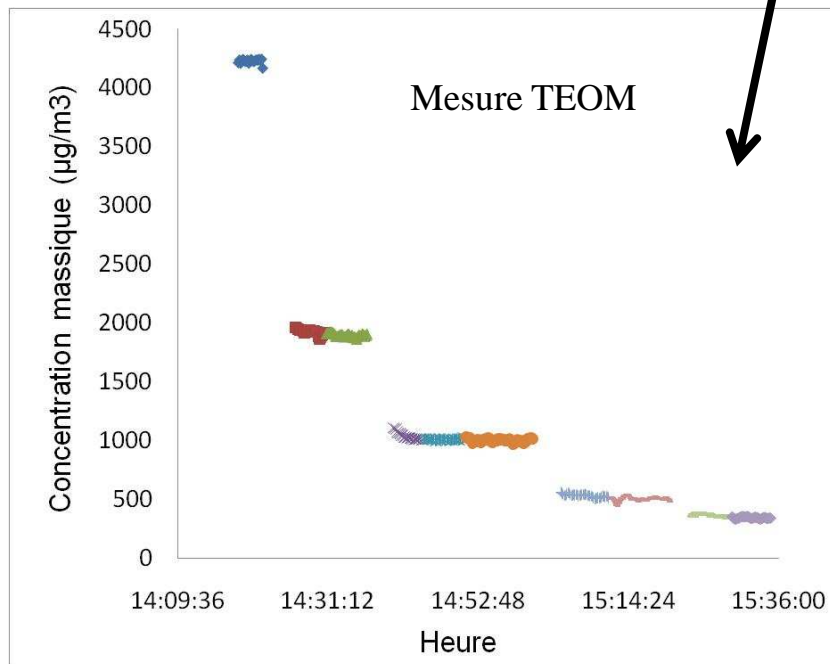
Mesure moyennée

Apport de la LIBS : l'exemple du Cuivre (CuSO_4)



MEB :

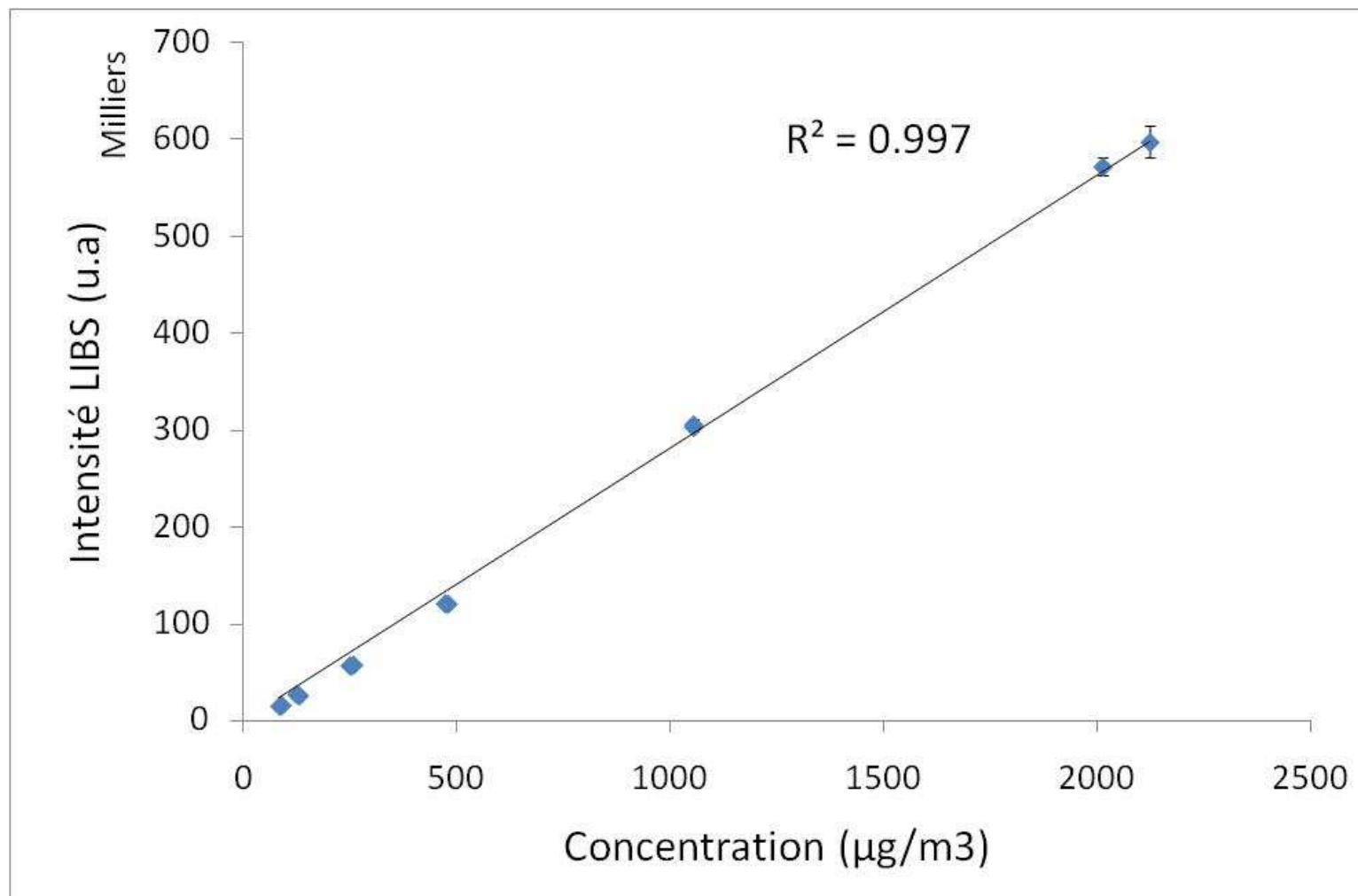
- Connaissance de la teneur en Cuivre (%massique)
- A ne faire qu'une fois par type d'éléments.
- $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} = 25\%$ de la masse totale.



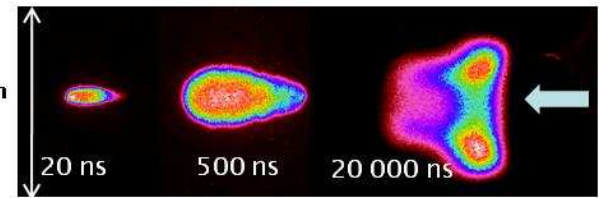
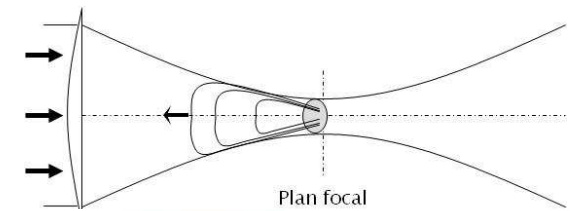
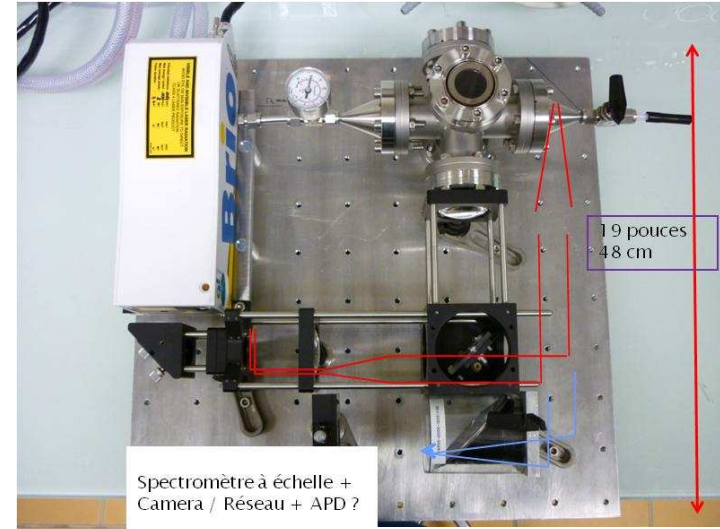
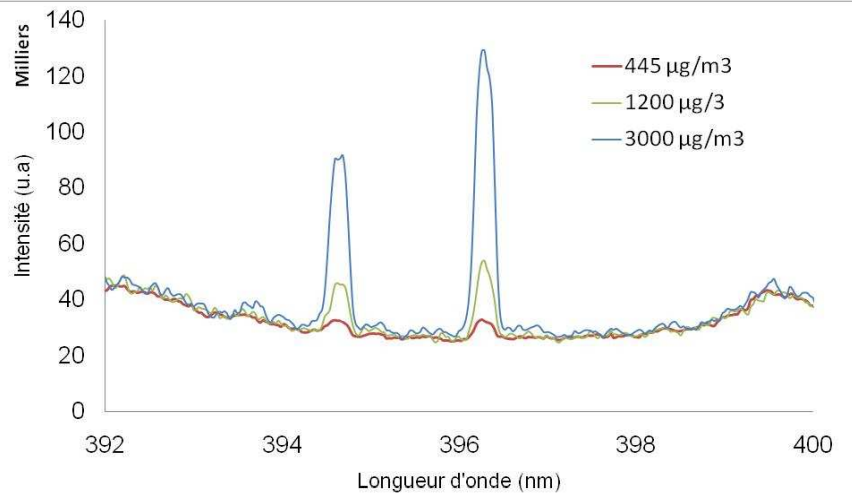
Longueur d'onde (nm)



Apport de la LIBS : l'exemple du Cuivre (CuSO_4)



LIBS ambiance de travail : Limite de détection / Valeur Limite d'Exposition



Elément	LOD « TEOM »	LOD « SMPS »	VME	Guideline EU-OSHA "0,066"
Cu	52	80	1000	66
Al	445	560	10 000	660
Ti		400	10 000	660
Cr		45	500	33
Fe		300	5000	330
Si		100	4000	264

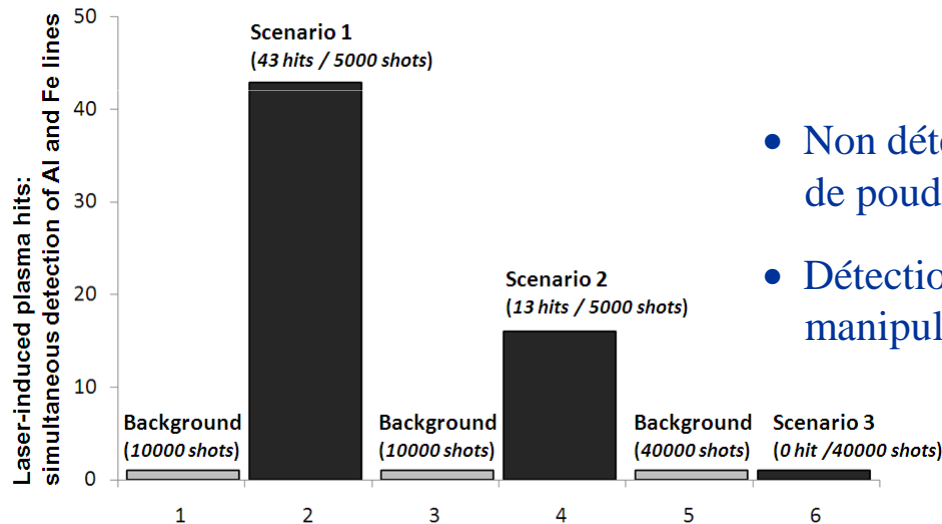
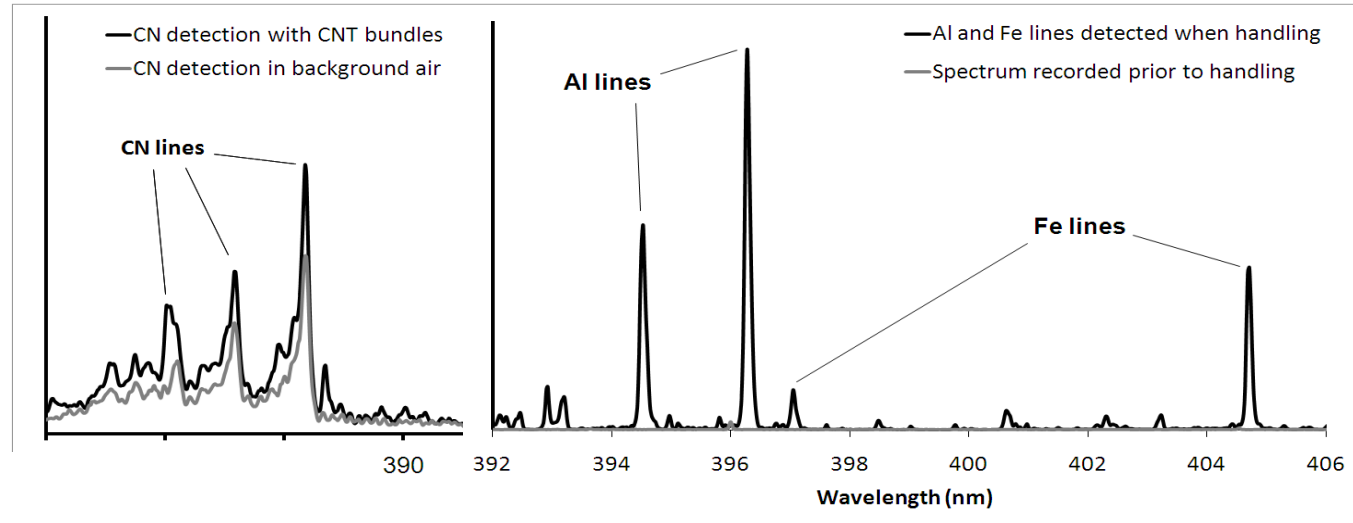
Respect des valeurs réglementaires d'exposition en vigueur, voire futures pour certains
 Transfert de technologie en cours (CILAS)
 Essais sur site (NANO INNOV, MECHACHROME, LVMH, ...)
 MAIS Ce n'est pas aussi simple pour les nanomatériaux carbonés (NTC)



cas des pelotes NTC (*Nanotubes de Carbone*) non résolu !

Résultats

- Détection simultanée des éléments Al, C, et Fe
- Recouplement des résultats LIBS / analyse de particules par MET



- Non détection des raies C, Al, Fe hors manipulations de poudres
- Détection des spectres corrélés à l'intensité des manipulations de NTCs

Enjeux majeur compte tenu du manque de données (toxicologie, niveaux d'exposition)
Comme moyen de surveillance des ambiances de travail
Comme outil de suivi lors d'étude in-Vivo d'exposition à des nano par inhalation
Comme outil de suivi de procédés de production (réglementaire, volet sécurité)

Un besoin de métrologie réglementaire Qui est évolutif !!!

AIR : Valeur limite d'émissions d'effluents gazeux

Valeurs limite d'émissions de polluants par les sources fixes (incinérateurs, fonderies)
ajouts périodiques de nouveaux polluants ou de la prise en compte de nouveaux paramètres (eg. Fraction volatile des aérosols atmosphériques) d'effluents gazeux

	Arrêté du 6/6/72	Arrêté du 9/6/86	Arrêté du 25/01/91	Circulaire Lepage du 25/2/97	Arrêté du 20/09/02
Poussières	193	64	30	10	10
CO	1600	1600	100	50	50
HCl		128	50	10	10
HF			2	1	4
SO ₂			300	50	50
NOx					200 ⁽¹⁾
CTO		9	20	10	10
Hg		0,38 ⁽²⁾	0,2 ⁽³⁾	0,05	0,05
Cd+Tl				0,05	0,05
Sb+As+Pb+Cr+Co +Cu+Mn+Ni+V+Sn		6,4 +	5,0 +	0,5	0,5 ⁽⁶⁾
		1,3 ⁽⁴⁾	1,0 ⁽⁵⁾		
Dioxines et furannes				0,1	0,1

Métaux, COT, gaz et acides : exprimés en mg/Nm³ – Pour les dioxines : en ng/Nm³ I-TEQ
Source : SFSP, 1999

Méthode de références (métaux):

NF 14385 : 2004 « Analyse chimique »

Prélèvement / barbotage en solutions

Analyses ICP au laboratoire voire SPME...

Une fréquence de mesure fonction de la proximité
à la valeur limite ...

Des incertitudes importantes (As, 400% à la VLE)

Difficultés à maîtriser ses rejets sans pouvoir
identifier les phases en cause

recyclage batterie, incinérations, fonderie

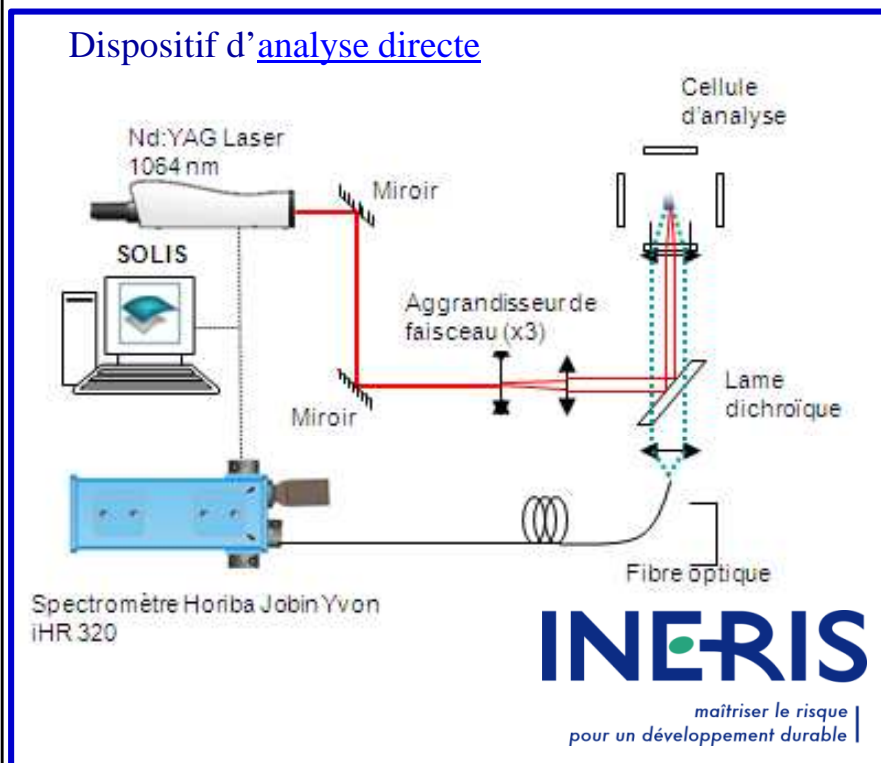
INERIS

LIBS pour le suivi des effluents industriels gazeux

Thèse G. Gallou ADEME – INERIS – CEA



Dispositif d'analyse directe



Espèces atomiques	Valeurs seuils $\mu\text{g.m}^3$	Limites de détection LIBS $\mu\text{g.m}^{-3}$
Cu	500 (cf Cr)	80
Ti	100	430
Ca		10
K		2
Mg		10
Na		1
Al		180
Ba		2
Cr	500 (As, Cr, Co, Cu, Sn, Mn, V...)	40
Fe		310
Ni		250
Pd	1000	160
Si		100
Hg	50	?
As, Te, Se	1000	?

→ 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
si micrométrique

→ Réduction
Facteur 10
pour PM10 ?



Faisabilité démontrée, mais :

Prototype pré-commercial à réaliser : IVEA

Essais « terrain », suivi en temps réel de plusieurs ML

Coût / Bénéfice : serait important (eg. 1 analyse As ~ 2K€)

Poursuite de la collaboration INERIS-CEA-IVEA-ENVIRONNEMENT SA

Recrutement d'un post-doctorat d'ici fin 2010

AIR : Chimie de l'aérosols atmosphérique

Caractérisation des particules dans l'air ambiant. Révision de la directive QA qui souligne le besoin, lors de pics de pollution, d'accéder à une info sur la

	% nombre	% masse
10 - 100 nm	82%	5%
100 - 1000 nm	18%	50%
1 µm - 20 µm	0,02%	45%

Rappel, contribution sur la concentration en nombre et massique

Riverside, 1996 Azusa, California, 1997

Organic compounds	67.2%	51.9%
Elemental Carbon	3.8%	4.9%
Ammonium	1.3%	9.3%
Nitrate	2.8%	1.3%
Sulfate	8.6%	12.0%
Chloride	0.9%	0.1%
Sodium	0.3%	0.4%
Metal oxides	12.0%	20.2%

Zone :	Concentration en nombre (#.cm ⁻³)
Troposphère libre	~200
« Naturelle »	~1.500
Rurale	1.600 – 2.000
Péri-urbaine	3.500 – 13.000
Urbaine	11.000 – 31.000
De proximité (rue canyon)	7.000 – 81.000

Putaud et al. (2002) : variabilité de la concentration, saison hivernale

Besoins :

-Accéder à la chimie de l'aérosol

automatique : uniquement volatile/non volatile
prélèvement sur filtres + EC/OOC, ICP, EDX
nécessite des préleveurs et labo dédiés

-En temps réel sur site

AMS : n'adresse pas les métaux

Quid de la LIBS ?

cf travaux Univ. Floride, résultats nano

INERIS

Eau : concentration en éléments particulaire et dissous

Suivi des concentrations dans les eaux (de rejets, naturelles, souterraines).
Révision de Dir. Cadre Eau → Upgrade instruments, polluants émergent →
AQUAREF, ONEMA

Exemple: La limite de qualité pour le plomb dans l'eau est de 25 µg/l depuis le 25 décembre 2003 et 10 µg/l à la fin de l'année 2013. Tandis que la Valeur limite rejet est de 0,5 mg/l pour le plomb, 0,1 mg/l pour l'arsenic et 15 mg/l pour les métaux totaux.

Enjeux

Connaître à la fois l'état du milieu environnementale et les flux émis !

Besoins :

- Déterminer, in-situ, en temps réel, la concentration de tous types d'éléments chimique,
- D'accéder à une réponse avec une approche dédiée à l'état du polluant dans l'échantillon liquide sondé (particulaire, nanoparticulaire, dissous)

Et ce → tant dans la vision industriel (gestion des rejets) que environnementale (suivi de l'état du milieu).

Applications qui sortent du domaine réglementaire : besoin d'outils de caractérisation (étude Tox et Eco-Tox, développement de bio-marqueur validés,

Travail en cours de plusieurs équipes.

Thèse INERIS-ISA-CEREGE Septembre 2010-2013 sur NanoImpact (Grenelle)

Déchets : concentration en éléments particulaire et dissous

Enjeux = **caractérisation** et statut dans le cadre de la transcription de la directive cadre sur les déchets:

- évolution de la nomenclature, de la caractérisation dangerosité, qui déterminent les possibilités de filières
- organisation du passage du statut "déchet" (classé) au statut de produit (en revanche, passage par REACH).
- méthodologie officielle (guides) pour évaluer l'acceptabilité de l'impact sur l'environnement de scénarios de valorisation de déchets (l'absence de procédure reconnue obère la valorisation).

Besoins → pour les métaux, seule la fraction lixiviable est utilisée (1l eau pour 100g Mat. Sèche)

Cibles :

- déchets inertes (stockage milieu naturel) : **50 µg/l**, sauf Cg (4µg/l) et Hg 1µg/l)
- déchet « ordure ménagères » = valeurs cibles inerte x 20

Avec d'énormes enjeux financiers du fait des volumes de déchets industriels en jeu (> 10 millions de T par an)

Associé à cela:

- l'évaluation environnementale des matériaux de construction tout au long du cycle de vie, dans le cadre de la transcription de la Directive Cadre sur les Produits de construction **avec les mêmes méthodes de caractérisation**
- révision de la Directives Boues (de station d'épuration), avec fixations de seuils fondés sur le risque (= inerte)

Intérêt de la LIBS à plus d'un titre :

Résultats aboutis en analyses de surface, cartographie en profondeur, tri déchets

Mais pas de cadre réglementaire, c'est une volonté de gain de productivité

Potentialités pour le suivi d'éluats !

Travail sur interaction laser-matière : surface, aérosols, vaporisation

Profiter des travaux en cours en pré-concentration (AQUAREF)

Conclusion Réglementaire versus technique optique

- ➡ **Faisabilité démontrée de la technique LIBS dans un contexte réglementaire**
 - pour l'analyse des métaux lourds dans les effluents gazeux industriels
 - Optimiser, finaliser le prototype → **offre de Post doctorat pour la rentrée**
 - pour la détection de nanoparticules en ambiance de travail
 - Optimiser, finaliser le prototype → essai sur site en 2010
 - De la R&D reste à faire pour les nanomatériaux carbonés
 - Pour la détection de métaux lourds dans les liquides et éluats
 - R&D interaction laser-matière, étude de plasma sur aérosols/film/substrats
 - Pour la chimie rapide dans des panaches, la chimie des aérosols atmosphérique
 - OK sur suivi de panache, R&D nécessaire sur LIBS et traitement data sur chimie air

- ➡ **Faisabilité démontrée des techniques LIDAR, DOAS, SOF dans un contexte réglementaire**
 - pour la caractérisation de certains polluants atmosphériques
 - effluents gazeux industriels canalisés ou diffus (SO₂, NO₂, BTX, PM*)
 - polluants à l'air ambiant (O₃, NO₂, SO₂, PM*)
 - LE CAS des COV reste entier :
 - tentatives par DIAL laborieuses car intérêt sur bande 3-3,5 μm, bande étroite
 - SOF intéressant et plus opérationnel que les DIAL IR actuels → **R&D LIDAR IR ???**

- ➡ **Des potentialités à étudier en imagerie IR pour la quantification des fuites**
 - Imagerie passive qui a fait ses preuves mais limitations (sélectivité, sensibilité, 2D)
 - Besoins : R&D en imagerie active + corrélation photo acoustique+ Détection déclenchée
 - Offre de Post Doc pour mi 2011 sur ce sujet**

Conclusion et perspectives

- Des outils déjà opérationnels :

- LIDAR M-DIAL (surveillance d'émissions industrielles)
 - ? Besoins : LIDAR benzène très compacts
 - ? Besoins : détection de COV ($3,5 \mu\text{m}$) / DIAL ou corrélation ???
- Imagerie IR passive (LDAR / Leak Det. And Repair)
 - ? Besoins : améliorer la sensibilité, sélectivité, passer en 3D



-Vers l'industrialisation de développements :

- LIBS surveillance d'ambiance de travail (CILAS)
- LIBS Suivi des effluents gazeux (IVEA et ENV. SA)

-Une recherche exploratoire (des besoins émergents):

- ? Caractérisation des aérosols (taille, chimie, concentration) et des bactéries
 - Couplage LIDAR 1 longueur d'onde – LII – LIF ou LIBS distant (cf Laserna)?
- ? Mesure distante de fuites (distance de travail 100-200 m , qcq ppm)
 - Caméra active longue portée, corrélation de gaz ?
- ? Système compact de mesure multi-gaz (>qcq Hz, ppb dont HF, HCl, Cl₂,...)
 - couplage OFCEAS + chimiluminescence + autres ?

Merci pour votre attention

Pour de plus ample information :

Emeric Frejafon

Délégué Scientifique

INERIS, Parc ALATA BP2

60550 Verneuil en Halatte, France

Tel: +33 3 44 55 63 13

Email: emeric.frejafon@ineris.fr