LCSQA

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Guide méthodologique pour la mesure des concentrations en ammoniac dans l'air ambiant

(Version 2021)

INERIS maîtriser le risque pour un développement durable

LNE Laboratoire National de Métrologie et d'Essais

IMT Nord Europe École Mines-Télécom IMT-Université de Lille

"L'expertise au service de la qualité de l'air"

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

GUIDE METHODOLOGIQUE POUR LA MESURE DES CONCENTRATIONS EN AMMONIAC DANS L'AIR AMBIANT (VERSION 2021)

Sabine CRUNAIRE

IMT Nord Europe

Septembre 2021

MINISTÈRE
DE LA TRANSITION
ÉCOLOGIQUE
Liberté
Égalité
Fraternité

LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de l'IMT Nord Europe, de l'Ineris et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère chargé de l'Environnement. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au ministère et aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

TABLE DES MATIERES

RESUME **7**

ABSTRACT **9**

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS **10**

1. REFERENCES DOCUMENTAIRES **11**

2. INTRODUCTION **12**

3. METHODES EXISTANTES POUR LES MESURES D'AMMONIAC DANS L'AIR AMBIANT ET UTILISATION PAR LES AASQA **13**

3.1 Méthodes existantes 13

3.2 Méthodes utilisées principalement par les AASQA 16

4. MESURE DE L'AMMONIAC DANS L'AIR AMBIANT PAR ANALYSEURS AUTOMATIQUES PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION EN CAVITE OPTIQUE HAUTE FINESSE (PICARRO G2103 ET LOS GATOS RESEARCH TAA-915) **17**

4.1 Principe de mesure 17

4.1.1 G2103 de Picarro 18

4.1.2 Analyseur rackable TAA-915 de Los Gatos Research 19

4.2 Définition de la place des analyseurs automatiques (Réponse à quel(s) objectif(s)) 20

4.3 Transport et installation sur site des analyseurs automatiques 20

4.4 Etalonnage et contrôle des analyseurs automatiques 22

4.4.1 Etalonnage 22

4.4.2 Contrôle du point d'échelle 23

4.4.3 Contrôle du zéro 23

4.5 Rendu des résultats des analyseurs automatiques 24

5. MESURE DE L'AMMONIAC DANS L'AIR AMBIANT PAR L'UTILISATION DE PRELEVEURS PASSIFS (RADIELLO CODE 168 ET BADGE ALPHA) **25**

5.1 Principe 25

5.2 Définition de la place des préleveurs passifs (Réponse à quel(s) objectif(s)) 25

5.3 Radiello code 168 26

5.3.1 Cartouches de prélèvement et préleveur passif radial 26

5.3.2 Installation sur site des préleveurs passifs Radiello code 168 27

5.3.3 Analyse en laboratoire des cartouches de prélèvement 28

5.3.4 Pratique QA/QC à mettre en place pour la mesure de l'ammoniac par prélèvement passif 29
5.3.5 Rendus des résultats – Calculs des concentrations individuelles 30
5.3.5.1 Choix du débit d'échantillonnage à appliquer 30
5.3.5.2 Expression de la concentration individuelle normalisée 31
5.3.5.3 Estimation de l'incertitude élargie 32
5.4 Badge ALPHA 33
5.4.1 Support de prélèvement et préleveur passif de type badge 33
5.4.2 Installation sur site des badges ALPHA 34
5.4.3 Analyse en laboratoire des filtres supports d'absorbant 34
5.4.4 Pratique QA/QC à mettre en place pour la mesure de l'ammoniac par badge ALPHA 35
5.4.5 Rendus des résultats – Calculs des concentrations individuelles 37
5.4.5.1 Choix du débit d'échantillonnage à appliquer 37
5.4.5.2 Expression de la concentration individuelle normalisée 37
5.4.5.3 Estimation de l'incertitude élargie 38
6. REFERENCES 38

RESUME

La mesure de l'ammoniac (NH_3) dans l'air ambiant est un enjeu sensible et prioritaire en raison de ses effets néfastes sur la santé humaine et les écosystèmes. Les méthodes de mesure sont nombreuses et très diversifiées (méthodes directes/indirectes, avec ou sans préconcentration). Cependant, ce polluant n'étant pas réglementé dans l'air ambiant à la date de la publication de ce guide, ces méthodes manquent de cadrage technique détaillé permettant d'assurer la fiabilité des données sur la base des critères QA/QC usuels (sur l'étalonnage, la traçabilité, le calcul d'incertitude, etc…).

Ce document constitue une première version du guide méthodologique LCSQA relatif à la détermination des concentrations en ammoniac dans l'air ambiant. Ce guide a pour objectifs :

- d'identifier l'adéquation entre les méthodologies de mesures existantes et les usages possibles ;

- de faire un état des lieux des points de vigilance associés à la mise en œuvre des méthodes les plus employées par les AASQA pour s'assurer notamment de leur comparabilité.

Ce guide méthodologique n'a pas vocation à fournir des modes opératoires ou des prescriptions d'utilisation des différents appareillages ou dispositifs présentés.

Le lecteur est invité à se reporter aux informations fournies par les distributeurs de matériel. Ce document s'attache à recenser les bonnes pratiques, les opérations d'installation et de maintenance ainsi que les critères à prendre en compte pour la validation des données.

Ce guide s'articule de la façon suivante :

- Partie 1 : Présentation des méthodes existantes pour la mesure de l'ammoniac dans l'air ambiant mises en œuvre par le dispositif national de surveillance de la qualité de l'air en France
- Partie 2 : Mise en œuvre sur le terrain et recommandations relatives aux approches par méthodes optiques directes
- Partie 3 : Mise en œuvre sur le terrain et recommandations relatives aux approches par prélèvements passifs

Il a été rédigé sur la base des documentations des constructeurs ou fournisseurs et de l'état de l'art scientifique. Il s'appuie aussi sur :

- les retours d'expériences des utilisateurs des AASQA, notamment lors des journées techniques de l'air (JTA 2016 - Marseille et JTA 2019 - Le Havre) ;
- les échanges avec les membres du groupe de travail CEN/TC 264/WG 11 « Qualité de l'air ambiant - Echantillonneurs passifs pour la détermination des gaz et vapeurs - Recommandations et méthodes » et avec les partenaires du projet MetNH3 (Joint Research Project ENV55 « Metrology for Ammonia in Ambient Air », 2014-2017) ;

- les enseignements tirés lors de la campagne intensive menée dans le cadre du projet Amp'Air (ADEME/Primequal « Agriculture et qualité de l'air ») et lors des essais de comparaison sur le terrain organisés par le CEH d'Edimbourg (Centre for Ecology and Hydrology, Penicuik) en août 2016.

Ce guide pour la mesure de l'ammoniac pourra être remis à jour en fonction des retours d'expériences des utilisateurs, des préconisations des constructeurs ou des avancées de l'état de l'art scientifique et des évolutions réglementaires le cas échéant.

ABSTRACT

Measuring ammonia (NH_3) in ambient air is a sensitive and priority issue because of its harmful effects on human health and ecosystems. The measurement methods are numerous and very diversified (direct / indirect methods, with or without preconcentration). However, since this pollutant is not regulated in ambient air, these methods are often poorly characterized and always they do not allow reliable measurements considering effective quality assurance and quality control (QC/QA) parameters (calibration, traceability, maximum allowed uncertainty, etc.).

This document is the first version of a methodological guide for determination of ammonia concentrations in ambient air. Its objectives are to identify the adequacy between the existing methodologies and the possible uses and to list conditions of field implementation of most popular methods for French networks in order to guarantee their comparability. This methodological guide is not intended to provide operating procedures or instructions for using the various equipment or devices presented. The reader is invited to refer to the information provided by distributors. This document identifies good practices, installation and maintenance operations as well as the criteria to be considered for data validation.

The different parts of this guide are as follows:

- Part 1: Presentation of existing methods for monitoring ammonia in ambient air and implemented by the French air quality networks
- Part 2: Field implementation and recommendations relating to direct optical method approaches
- Part 3: Field implementation and recommendations relating to passive sampling approaches

It was written considering the documentation from manufacturers or suppliers and scientific literature. It is also based on:

- feedback from French networks, in particular during technical workshops (JTA 2016 - Marseille and JTA 2019 - Le Havre);

- exchanges with members of the CEN / TC 264 / WG 11 working group "Ambient air quality - Passive samplers for the determination of gases and vapors - Recommendations and methods" and with the partners of the MetNH3 project (Join Research Project ENV55 “Metrology for Ammonia in Ambient Air”, 2014-2017);

- lessons of the intensive campaign carried out within the framework of the Amp'Air project (ADEME / Primequal "Agriculture and air quality") and during the field comparison exercice organized by the CEH in Edinburgh (Center for Ecology and Hydrology, Penicuik) in August 2016.

This guide for measuring ammonia may be updated with the feedback from users, recommendations from manufacturers or advances in the state of the art.

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Le LCSQA remercie pour leurs précieux retours d'expérience et pour mise en commun des connaissances :

- l'ensemble des AASQA ;
- le LASAIR (Laboratoire d'Analyses pour la Surveillance de l'Air InterRégional d'AIRPARIF);
- les membres des Commissions de Suivi « Observatoires Nationaux », « Anticipation », et « Métrologie - Assurance qualité/contrôle qualité (QA/QC) » ;
- les membres du groupe de travail CEN/TC 264/WG 11 « Qualité de l'air ambiant - Echantillonneurs par diffusion pour gaz et vapeurs - Recommandations et méthodes » ;
- les partenaires des projets de recherche MetNH3 (Join Research Project ENV55 « Metrology for Ammonia in Ambient Air », 2014-2017) et Amp'Air (ADEME/Primequal « Agriculture et qualité de l'air ») ;
- les participants et organisateurs de la campagne de comparaison des méthodes de mesure pour l'ammoniac organisée en Ecosse en août 2016.

Le LCSQA remercie également pour les nombreux échanges et les discussions sur la mise en œuvre, la maintenance ou la résolution des problèmes techniques rencontrés, les sociétés :

- Durag/AP2E (https://www.durag.com/fr/societe-fr/durag-group-fr/ap2e/ ; https://www.ap2e.com/en/homepage/),
- Envicontrol/Los Gatos Research-ABB Group (https://www.envicontrol.com/ ; http://www.lgrinc.com/),
- INRAE-UMR EcoSys/INRAE Transfert EnVisaGES (https://www6.versailles-grignon.inrae.fr/ecosys ; https://www6.versailles-grignon.inrae.fr/ecosys/Recherche/Projets/EnVisaGES),
- Picarro (https://www.picarro.com/),
- Sigma-Aldrich/Radiello (https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/search/radiello?focus=products&page=1&perPage=30&sort=relevance&term=radiello&type=product_name ; https://radiello.com/).

1. REFERENCES DOCUMENTAIRES

Ce document reprend des informations disponibles dans les documents suivants :

• Rapport LCSQA « Bilan bibliographique sur la mesure de l'ammoniac » (2012, S. Crunaire)

• Rapport LCSQA « Développement d'étalons de référence pour l'ammoniac (NH_3) » (2020, C. Sutour)

• Rapport d'expertise du groupe de travail CEN Review of Ambient Ammonia Passive Samplers « Literature review on the performance of diffusive samplers for the measurement of ammonia in ambient air and emissions to air » (2018, C. F. Braban et al., http://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/520798)

• Rapport final du projet MetNH3 « MetNH3 stands for metrology for ammonia in ambient air » (2017, B. Niederhauser et al., http://www.metnh3.eu/typo3/fileadmin/Reports/Documents/ENV55_MetNH3_FinalPublishableReport_ACCEPTED.pdf)

• Rapport à mi-parcours du projet Amp'Air « Amp'Air : Amélioration de la représentation des émissions agricoles d'ammoniac pour une meilleure prévision de la qualité de l'air en France. » (2018, S. Générmont et al.)

• Norme NF EN 17346 en vigueur « Air ambiant — Méthode normalisée pour la détermination de la concentration en ammoniac au moyen d'échantillonneurs par diffusion » (2020, AFNOR, CEN TC 264)

• Supports des présentations orales faites lors des JTA 2016 et 2019 et durant les conférences internationales suivantes : 19th EGU General Assembly (2017), MetNH3 workshop (2017), 7th International Nitrogen Initiative Conference (2016)

• Compte-rendu et support de présentation de la réunion de la CS « « Observatoires Nationaux » du 26 mars 2021 disponibles aux acteurs du dispositif national sur : https://www.lcsqa.org/fr/evenement/2021/cs-observatoires-nationaux-26-mars-2021

• Manuels et sites internet en français ou en anglais des fournisseurs : Durag-AP2E, Los Gatos Research, Picarro, Radiello et des distributeurs Envicontrol, Sigma-Aldrich

2. INTRODUCTION

La Directive (UE) 2016/2284 du Parlement européen et du Conseil du 14 décembre 2016, faisant suite à la révision du Protocole de Göteborg (2012) et concernant la réduction des émissions nationales de certains polluants atmosphériques (dite Directive « NEC-2 ») définit des plafonds d'émission nationaux notamment pour l'ammoniac pour chaque État membre. L'ammoniac étant reconnu comme un précurseur d'aérosols inorganiques secondaires, le contrôle de ses émissions est important pour réduire les concentrations en $PM_{2,5}$ et PM_{10}. Une étude utilisant trois modèles différents de chimie transport a montré une sous-estimation de la formation de particules d'ammoniac (ex. nitrate ou sulfate d'ammonium) et a conclu à un rôle beaucoup plus important du NH_3 que les estimations initiales [1].

Cependant, la Directive 2016/2284 ne donne aucune recommandation permettant de réaliser des mesures fiables d'ammoniac dans l'air ambiant, notamment en termes de sélection de méthodes, d'incertitude maximale tolérée, de procédures d'assurance qualité et de contrôle qualité (QA/QC). Les techniques de mesure disponibles sont très variées et comprennent des méthodes directes ou indirectes, avec ou sans préconcentration préalable de l'échantillon.

La sélection d'une méthode appropriée dépend généralement :

- des niveaux de concentrations à mesurer qui en fonction de la proximité des sources d'émission peuvent être compris entre 0,1 et plus de 100 µg/m^3,
- de la représentativité spatiale et temporelle souhaitée,
- des contraintes de mise en œuvre (installation sur le terrain, coûts d'investissement et de fonctionnement, etc.).

Il n'existe pas de seuil réglementaire pour l'ammoniac dans l'air ambiant. Néanmoins, concernant la protection de la végétation et des écosystèmes, les niveaux critiques de concentration en NH_3 sont respectivement de 1 µg/m^3 et de 3 µg/m^3 en moyenne annuelle pour la protection des lichens/bryophytes et des végétaux supérieurs. Un niveau critique mensuel de 23 µg/m^3 a également été retenu provisoirement pour prendre en compte de possibles pics d'émissions élevés pendant les périodes d'épandage de fumier (par exemple au printemps) [2].

Ce guide doit faciliter la prise de décision concernant les mesures de concentrations en ammoniac (NH_3) dans l'air ambiant par les AASQA en synthétisant les caractéristiques d'un grand nombre de méthodes disponibles. Un focus est fait sur les méthodes par prélèvement passif avec une analyse en différée au laboratoire selon les spécifications de la norme NF EN 17346 en vigueur et sur les méthodes automatiques et directes à l'aide d'analyseurs par spectrométrie optique d'absorption.

Il est à noter que l'aspect « stratégie de mesure » fera l'objet d'une réflexion nationale spécifique au sein d'un Groupe de Travail constitué à compter de 2021 et ne sera donc pas abordé dans ce guide. C'est donc selon l'angle « sélection de méthode pour une évaluation préliminaire » que le présent guide est à considérer.

Les questions techniques préliminaires à se poser lorsque l'on démarre une campagne de mesure NH_3 sont :

❶ Quelles représentativités temporelle et spatiale sont requises pour mon usage ?

❷ Quelles sont les contraintes identifiées pour mon usage ?

❸ Si le prélèvement passif est choisi, est-ce que le système de prélèvement passif utilisé répond aux critères de la norme NF EN 17346 ? Quelles sont alors ses spécificités de mise en œuvre sur le terrain (blancs terrain, durée, facteurs d'influence, etc.) ?

❹ Quelle est la méthode analytique utilisée par le laboratoire en charge de l'analyse des prélèvements passifs ? Ses niveaux de blancs analytiques sont-ils compatibles avec les concentrations mesurées dans l'air ambiant ?

❺ Si la mesure automatique est choisie, est-ce que l'analyseur automatique utilisé a déjà fait l'objet d'une campagne d'évaluation ou de comparaison d'aptitude technique (en laboratoire ou sur le terrain) ?

❻ Quelles sont les spécificités pour l'installation, la mise en œuvre, les opérations de maintenances (préventive et curative) et le suivi des paramètres QA/QC de l'analyseur automatique utilisé ?

Une lecture du présent guide permettra de répondre à l'ensemble des questionnements précédents et présentera l'ensemble des démarches qu'il convient de suivre.

3. METHODES EXISTANTES POUR LES MESURES D'AMMONIAC DANS L'AIR AMBIANT ET UTILISATION PAR LES AASQA

3.1 Méthodes existantes

La figure 1 présente une vue synthétique des méthodes de mesure existantes pour les mesures d'ammoniac dans l'air ambiant. Pour des mesures des concentrations en NH3 intégrées sur une ou plusieurs journées, les méthodes dites « indirectes » séparant le prélèvement et l'analyse sont généralement privilégiées. Pour des mesures nécessitant une résolution temporelle plus courte (pouvant aller en dessous de l'heure), ce sont les méthodes dites « directes » qui sont la préférence.

Pour atteindre des limites de détection suffisamment basses, compatibles avec les niveaux rencontrés dans les zones éloignées des sources d'émission (ex. : élevage, traitement de déchets, etc.), il est fait recours à deux approches différentes : la préconcentration de l'échantillon ou le recours à des méthodes optiques intégrées sur de longs chemins (effectifs ou équivalents). A l'opposé, les mesures indirectes sans préconcentration, associées à un prélèvement d'un volume d'air dans un contenant (ex. sac ou canister), seront plutôt destinées à effectuer un suivi à proximité immédiate des sources d'émission.

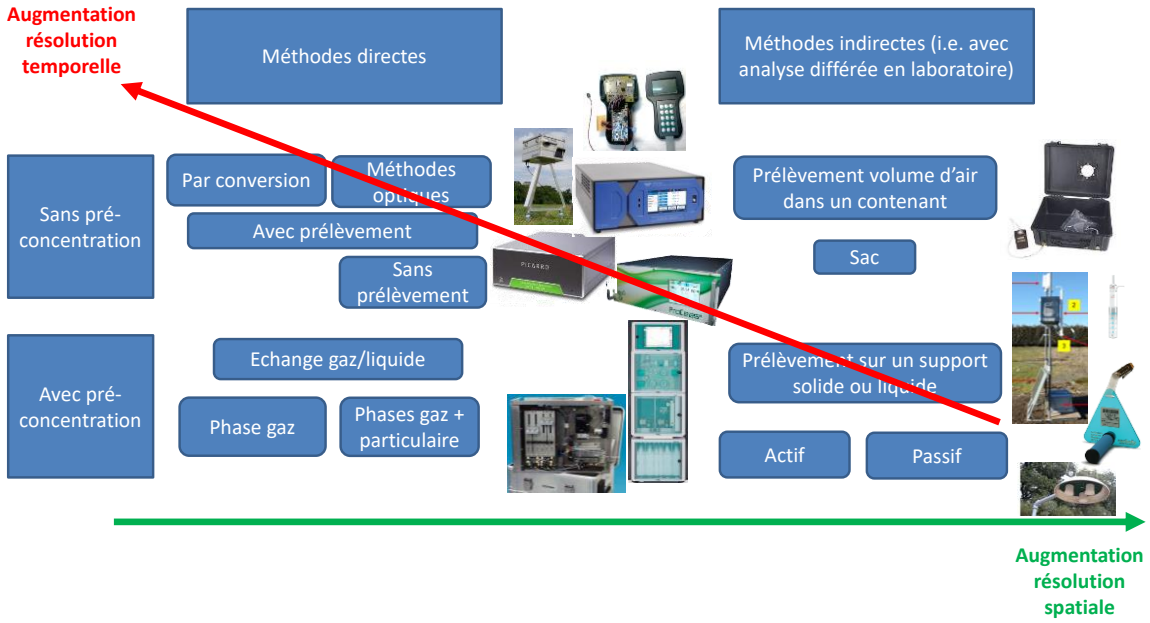


Figure 1 : Méthodes de mesure directes et indirectes adaptées à la détermination des concentrations en NH_3 dans l'air ambiant et voies préférentielles pour la mise en place de mesures résolues dans le temps ou dans l'espace

Le Tableau 1, adapté de la norme NF EN 17346, présente quelques-unes des caractéristiques de plusieurs méthodes pour chacune des catégories identifiées dans la Figure 1 et pouvant aider à la sélection de la méthode la plus appropriée à un usage et à des contraintes prédéfinis.

Tableau 1 : Caractéristiques des méthodes de mesure permettant de déterminer les concentrations en NH_3 dans l'air ambiant. Les signes indiqués pour traduire du niveau de technicité requis et des coûts de mise en œuvre de la mesure sont indicatifs et relatifs. Ils vont de « -- » à « +++ » selon les méthodes de mesure.

Méthodes de mesure	Résolution temporelle	Sensibilité / Limite de détection	Niveau de technicité requis	Coûts
Méthodes indirectes « off-line » par prélèvement passif				
Préleveurs passifs (différentes géométries)	journalière à mensuelle	Entre 0,4 et 6 µg/m³ (1-semaine)	--	--
Méthodes indirectes « off-line » par prélèvement actif				
Dénudeurs simples	journalière à mensuelle	< 0,04 µg/m³ (1-semaine)	-	-
Dénudeurs annulaires	horaire à journalière	< 0,01 µg/m³ (30-min)	+	+
Dénudeurs en nid d'abeilles	horaire à journalière	< 0,3 µg/m³ (24-h)	+	+

Méthodes de mesure	Résolution temporelle	Sensibilité / Limite de détection	Niveau de technicité requis	Coûts
Méthodes directes « on-line » par préconcentration en solution				
Dénudeurs annulaires avec analyse en ligne	horaire ou meilleure (en fonction du système utilisé)	0,1 µg/m^3 (30-min)	++	++
Systèmes de collecte d'aérosol à jet de vapeur, pour gaz et aérosol en simultané (= MARGA - Monitor for Aerosols & Gases in Ambient Air)	horaire ou meilleure (en fonction du système utilisé)	< 0,05 µg/m^3 (1-h)	++	+++
Méthodes directes « on-line » sans préconcentration				
Spectromètres d'absorption optique différentielle en trajet « ouvert » (DOAS)	horaire ou meilleure (en fonction du système utilisé)	< 0,5 µg/m^3 (1-min, trajet optique > 200 m)	+++	++
Spectromètres d'absorption laser à diode accordable ou laser à cascade quantique en cellule multi-passage (TDLAS et QCLAS, respectivement)	horaire ou meilleure (en fonction du système utilisé)	< 0,02 µg/m^3 (1-min, trajet optique > 200 m)	+++	+++
Spectromètres par mesure du temps de déclin d'une cavité optique (différentes variantes : cw-CRDS, CEAS, ICOS off-axis, OF-CEAS)	horaire ou meilleure (en fonction du système utilisé)	< 0,02 µg/m^3 (5-min, trajet optique équivalent > 2 km)	++	++
Spectromètre photo-acoustique	horaire ou meilleure (en fonction du système utilisé)	< 1 µg/m^3 (2-min)	++	+
Analyseurs par chimiluminescence avec conversion catalytique	horaire ou meilleure (en fonction du système utilisé)	< 1 µg/m^3 (5-min)	+	+
Capteurs par cellule électrochimique	horaire ou meilleure (en fonction du système utilisé)	< 400 µg/m^3 (1-min)	-	-

3.2 Méthodes utilisées principalement par les AASQA

Parmi les dispositifs présentés dans le Tableau 2, les AASQA en utilisent principalement quatre différentes pour les mesures d'ammoniac :

- Les préleveurs passifs à géométrie radiale (Radiello code 168 associé à une membrane de diffusion bleue, commercialisés par Sigma-Aldrich) ou de type badge (badge ALPHA associé à une membrane de diffusion en Téflon, commercialisés par INRAE Transfert) avec des durées d'échantillonnage allant d'une à deux semaines. Ces dispositifs sont utilisés préférentiellement pour les campagnes de mesure afin de déterminer la répartition spatiale des niveaux de concentration en ammoniac sur une période donnée ;
- Les analyseurs automatiques par conversion catalytique du NH_3 en NO_2 puis mesure par chimiluminescence (T201 de Teledyne-API commercialisé par ADDAIR, 17C de Thermo Scientific commercialisé par Mégatec). Ces dispositifs ont été utilisés notamment pour de le suivi de sites industriels mais étant de technologie plus ancienne et souffrant d'interférences (notamment la vapeur d'eau), ils sont de moins en moins utilisés ;
- Les analyseurs automatiques par spectrométrie d'absorption proche-infrarouge en cavité optique haute finesse (G2103 de Picarro, Economical Ammonia Analyser de Los Gatos Research commercialisé par Envicontrol). Ces appareils sont plutôt utilisés pour un suivi temporel fin avec une résolution fine comprise entre une et quinze minutes. Ils sont généralement installés dans des stations fixes en complément des analyseurs de polluants réglementés (notamment PM_{10} et $PM_{2,5}$) ou de chimie des aérosols (ACSM) afin d'étudier la possible corrélation avec les concentrations en particules ;
- Les capteurs électrochimiques (Cairclip NH_3 d'Envea-Cairpol). Compte tenu de leurs limites de détection élevées, ils sont positionnés en réseau à proximité immédiate de sources pour déterminer la répartition spatiale des concentrations ; ils sont notamment utilisés dans les DOM pour les études en lien avec la décomposition des algues Sargasses.

Dans la suite de ce guide, nous nous attacherons à décrire et à présenter les recommandations pour les deux principales méthodes mises en œuvre actuellement par les AASQA pour la mesure de l'ammoniac dans l'air ambiant : la spectrométrie par mesure du temps de déclin d'une cavité optique et le prélèvement passif.

4. MESURE DE L'AMMONIAC DANS L'AIR AMBIANT PAR ANALYSEURS AUTOMATIQUES PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION EN CAVITE OPTIQUE HAUTE FINESSE (PICARRO G2103 ET LOS GATOS RESEARCH TAA-915)

4.1 Principe de mesure

Les molécules en phase gazeuse à faible nombre d'atomes comme le NH_3 ont un spectre d'absorption unique dans le domaine spectral du proche infrarouge. À une pression subatmosphérique (< 0,2 bar), ce spectre est constitué d'une série de raies d'absorption fines et bien résolues, chacune ayant une longueur d'onde caractéristique (voir Figure 2).

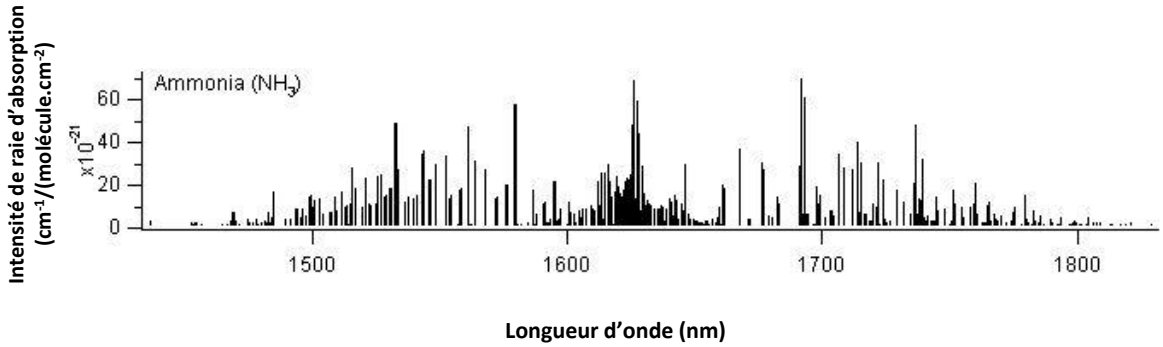


Figure 2 : Transitions ro-vibrationnelles du NH_3 gazeux dans le domaine proche-infrarouge (entre 1400 et 1800 nm) obtenues à partir de la base de données HITRAN2016[1]

A partir de la mesure d'absorption à l'une de ces longueurs d'onde caractéristiques, il est possible de déterminer la concentration d'une espèce en utilisant la loi de Beer-Lambert. Néanmoins, les sections efficaces d'absorption dans cette gamme de longueur d'onde sont très faibles. Pour améliorer les limites de détection, il est donc nécessaire d'augmenter la longueur du trajet optique d'interaction avec les molécules à mesurer. L'une des solutions est de recourir à l'utilisation de cavités optiques résonnantes pour lesquelles des trajets effectifs de plusieurs kilomètres peuvent être atteints avec des cellules de 50 cm de longueur.

Les techniques de mesure par spectrométrie « CRDS » (Cavity Ring-Down Spectroscopy) ainsi que leurs nombreuses variantes sont communément utilisées dans les analyseurs commerciaux et permettent une détection rapide (< 1 minute) des polluants gazeux avec des limites de détection souvent inférieures à 1 nmol/mol (1 ppb). Ce type de spectromètre contient plusieurs éléments communs à toutes les variantes :

- Un laser à diode qui émet le faisceau lumineux ;
- Une cavité optique qui constitue également la cellule d'absorption à l'intérieur de laquelle passe l'échantillon à analyser. Elle est composée d'au moins 2 miroirs hautement réfléchissants qui permettent à la lumière d'être réfléchie de nombreuses fois et d'induire ainsi une augmentation très significative du parcours optique entre les miroirs ;

[1] HITRAN2016. High-TRANsmission molecular absorption database. Données disponibles sur : https://hitran.org/

- Un photodétecteur qui convertit l'énergie lumineuse sortant de la cavité en un signal électrique mesurable ;
- Un système permettant de « couper » l'émission lumineuse en entrée de cavité afin d'observer le phénomène de décroissance de l'intensité lumineuse en sortie de cavité (= ring-down, voir Figure 3). Cette vitesse de décroissance de l'intensité lumineuse (ou temps de ring-down) est proportionnelle à l'absorption de la cavité vide (τ_0) et des molécules présentes dans la cellule d'absorption (τ).

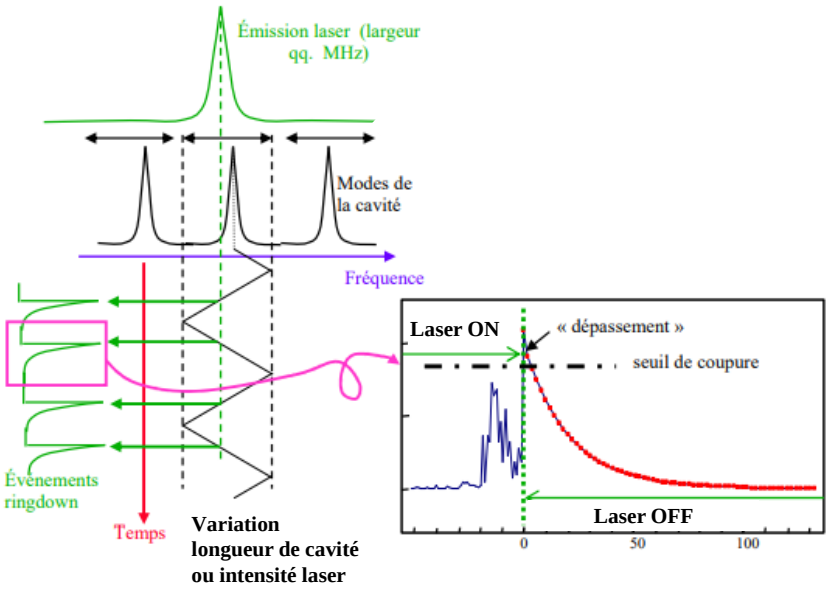


Figure 3 : (à gauche) Schéma de principe de la CRDS avec laser à émission continue et « injection par passage ». (à droite) Signal enregistré en sortie de cavité optique par le photodétecteur durant l'injection et après « coupure » de l'émission lumineuse.

4.1.1 G2103 de Picarro

L'analyseur d'ammoniac G2103 de Picarro (voir Figure 4-gauche) utilise une cavité à trois miroirs (voir Figure 4-droite). Il est basé sur le principe de la cw-CRDS (= « continuous-wave Cavity RingDown Spectroscopy ») et utilise une diode laser accordable émettant dans le proche infrarouge autour de 1530 nm. Dans cette gamme de longueur d'onde, l'absorption des raies de la vapeur d'eau peut constituer une interférence jusqu'à 3% sur la mesure de l'ammoniac ; en conséquence, le logiciel intègre une fonction de correction [3]. La température de la cellule de mesure est régulée à 45 ± 0,005°C et sa pression à 187 ± 2 mbar. L'ensemble des éléments fluidiques en contact avec l'air à prélever sont en SilcoNert2000® afin de limiter les effets d'interaction aux parois avec l'ammoniac.

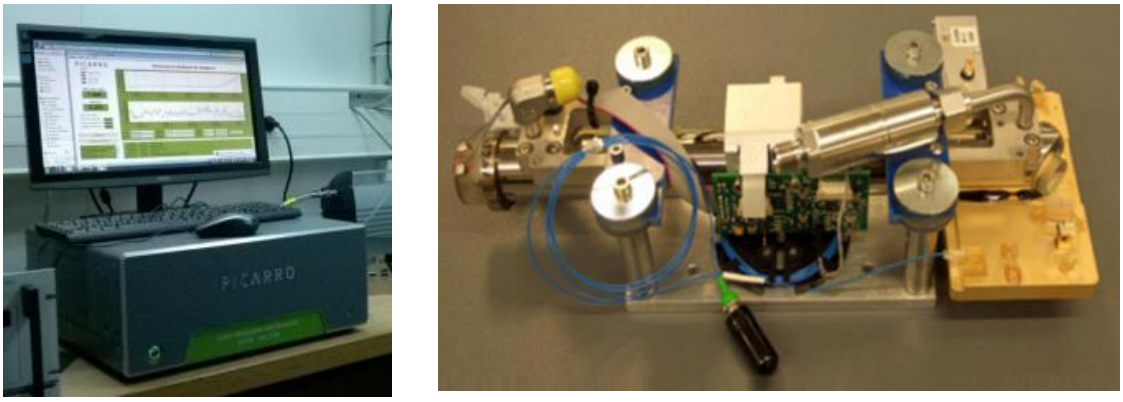


Figure 4 : (à gauche) Vue extérieure de l'analyseur d'ammoniac G2103 de Picarro. (à droite) Vue de la cellule de mesure constituée par une cavité optique à 3 miroirs hautement réfléchissants

4.1.2 Analyseur rackable TAA-915 de Los Gatos Research

L'analyseur d'ammoniac TAA-915 de Los Gatos Research (voir Figure 5-gauche) utilise une cavité résonnante à deux miroirs d'un diamètre d'environ 50 mm (voir Figure 5-droite). Il est basé sur le principe OA-ICOS (= « Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy) qui grâce à son couplage hors de l'axe de la cavité et son alignement optique robuste présente moins de contraintes que la cw-CRDS pour le réglage optique. Ainsi couplée, la cavité se comportera comme une cellule multi-passage, ou cellule de White, pour laquelle on enregistre les variations d'amplitude à chaque aller-retour. Dans le dispositif OA-ICOS, la fréquence laser est balayée en continu générant un continuum de modes de résonance sur lesquels l'absorption apparaît directement sous la forme d'une diminution de l'intensité transmise. Ce fonctionnement est cependant très affecté par les fluctuations dans l'amplitude de l'intensité laser et dans le couplage des modes transverses. Le moyennage de plusieurs spectres permet toutefois de remédier à ce problème.

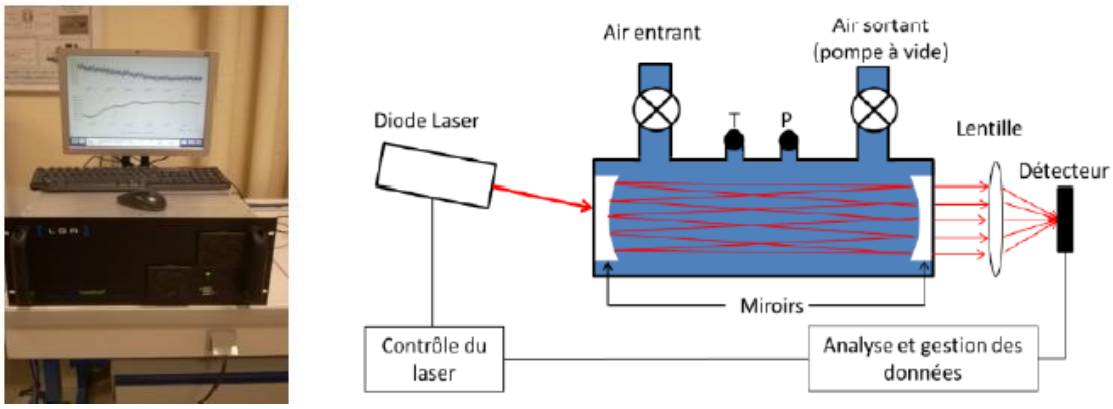


Figure 5 : (à gauche) Vue extérieure de l'analyseur d'ammoniac TAA-915 avec pompe intégrée de Los Gatos Research distribué par Envicontrol. (à droite) Schéma de principe de la spectrométrie OF-ICOS (= « Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy »)

Il est à noter que cette référence d'analyseur existe en 2 versions : l'une avec une pompe interne et un débit de prélèvement inférieur à 300 mL/min et une autre avec pompe externe qui permet d'atteindre un débit de prélèvement de l'ordre de 1,5 L/min. **La première version est à éviter si on souhaite une résolution temporelle courte (ex : < 1h) car le temps de réponse associé (montée / descente, 10-90%) est de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes.**

4.2 Définition de la place des analyseurs automatiques (Réponse à quel(s) objectif(s))

Les analyseurs automatiques par spectrométrie d'absorption proche-infrarouge en cavité optique haute finesse peuvent être utilisés pour mesurer l'ammoniac sur des points de mesure fixe avec une résolution temporelle fine (< 1 minute). Compte-tenu de la large gamme de concentrations mesurables (jusqu'à 300 µg/m^3), ils peuvent être installés sur toutes les typologies de site. Ils permettent ainsi d'étudier les corrélations avec les épisodes de formation de particules et notamment lors des périodes liées aux amendements agricoles (printemps et fin de l'été).

4.3 Transport et installation sur site des analyseurs automatiques

Le transport jusqu'au site de mesure des analyseurs automatiques utilisés pour la mesure de l'ammoniac doit se faire soit à l'aide du packaging d'origine soit à l'aide d'une flight case capitonnée pour limiter les effets des vibrations notamment sur les alignements optiques. Toutes les entrées d'air de l'analyseur doivent être bouchées : bouchon sur l'entrée prélèvement et éventuellement sur les entrées annexes comme les entrées de gaz de zéro ou pour le gaz d'étalonnage. En complément, pour le G2103 de Picarro, il existe une procédure spécifique de mise en dépression et d'isolement de la cavité optique pour les transports et permettant d'éviter un désalignement de la cavité optique haute finesse.

L'analyseur doit être installé sur une surface plane, à l'horizontal, dans une station de mesure de sorte que son fonctionnement normal ne soit pas altéré. Pour cela, l'installation doit se faire dans une station climatisée (protection contre les fluctuations de température qui affectent directement les valeurs de référence des sections efficaces d'absorption et donc par conséquent celles de la concentration mesurée). Il est recommandé de protéger ce type d'analyseur des fluctuations de température en l'éloignant par conséquent de la sortie d'air du climatiseur ou de tout autre instrument pouvant dégager de la chaleur afin de ne pas augmenter le bruit de fond de la mesure.

Le Tableau 2 reprend pour information les plages de température et d'humidité relative ambiantes annoncées dans les brochures techniques pour le fonctionnement optimal des 2 analyseurs automatiques utilisés par les AASQA pour la mesure de l'ammoniac.

Tableau 2 : Récapitulatif des plages de température et d'humidité relative de fonctionnement du G2103 de Picarro et du TAA-915 de Los Gatos Research

Fournisseur	Modèle	Plage de température de fonctionnement[2]	Plage d'humidité relative ambiante de fonctionnement
Picarro	G2103	10 - 35°C	< 85% (hors condensation)
Los Gatos Research	TAA-915	0 - 50°C	< 100% (hors condensation)

Il est également recommandé de limiter le plus possible les vibrations mécaniques sur l'analyseur en éloignant les éléments de pompage et en les posant si nécessaire sur des plots anti-vibration. Par ailleurs, il faudra veiller à ce que l'analyseur soit protégé de la poussière. A cette fin, il conviendra de nettoyer les filtres des entrées d'aération de l'analyseur (contrôle visuel de l'état des filtres tous les mois et soufflage à l'air comprimé si nécessaire) de façon régulière et au minimum à la même fréquence que celle appliquée pour les analyseurs usuels en fonction des conditions du site.

Sur la base d'expérimentations menées en laboratoire et lors de l'exercice de comparaison réalisé en Ecosse (2016), les recommandations en matière de ligne de prélèvement pour la mesure de l'ammoniac sont :

- De limiter au maximum le volume mort en privilégiant une ligne de faible section (1/8'') et la plus courte possible (< 4m) ;
- D'utiliser de préférence une ligne de prélèvement en SilcoNert2000® ou à défaut en PTFE ayant subi une étape de passivation au débit de prélèvement de l'analyseur (> 1 L/min) pendant au moins une journée avant de prendre en compte les mesures ;
- D'isoler thermiquement la partie de la ligne de prélèvement à l'intérieur de la station (ex. : utilisation tube ArmaFlex®) pour éviter toute condensation de l'humidité de l'air dans la ligne qui aurait pour conséquence de piéger l'ammoniac. A ce stade, il n'est pas conseillé de chauffer les lignes de prélèvement utilisées pour les mesures d'ammoniac[3] dans l'air ambiant. En effet, en fonction de la température de chauffage et de l'humidité relative, il y a un risque de dissociation des particules de nitrate d'ammonium, notamment les plus fines, et donc de surestimation des concentrations en ammoniac ;
- L'ammoniac étant une espèce présentant une grande variabilité des concentrations en fonction de la hauteur depuis le sol, il est recommandé d'homogénéiser la hauteur de prélèvement pour l'ensemble des points de prélèvement mis en œuvre et si possible au regard également des autres méthodes de mesure qui pourraient être déployées sur la zone (ex. : 2 m).

[2] Note : Les plages de température données ici sont celles de fonctionnement de l'analyseur. Elles ne prévalent pas de la validation technique de la mesure d'ammoniac qui se fera a posteriori par vérification du respect des consignes de température à l'intérieur de la cellule de mesure (voir § 4.5).

[3] Des essais complémentaires pourront être menés le cas échéant pour définir les conditions optimales et les solutions techniques appropriées au chauffage des lignes de prélèvement et si la solution de l'isolation thermique n'était pas suffisante dans certaines configurations de mesure.

Dans le cas des analyseurs installés sur des sites pour lesquels la teneur en particules est importante (ex. : sites sous influence du trafic), il est possible d'ajouter entre la ligne de prélèvement et l'analyseur un filtre en ligne ou un filtre plat composé par un matériau chimiquement inerte comme le Téflon, de porosité inférieure ou égale à 7 µm. En fonction de l'empoussièrement du site, il est recommandé de changer ce filtre toutes les 2 semaines[4] pour prévenir l'adsorption de l'ammoniac sur les particules. Il est à noter que le G2103 de Picarro dispose de 2 filtres à particules situés à l'intérieur de l'analyseur en vue de protéger de l'encrassement les miroirs de la cavité optique. Il est recommandé de changer le premier filtre lorsque l'analyseur affiche un défaut de pression (= « pressure low »)[5], le second (le plus proche de la cellule de mesure) ne doit pas être touché au risque de dérégler l'alignement de la cavité optique.

Il est à noter que la phase de démarrage effectif des mesures peut prendre jusqu'à une heure le temps que la stabilisation de la température et celle de la pression de la cellule de mesure soient atteintes.

4.4 Etalonnage et contrôle des analyseurs automatiques

Il est recommandé pour vérifier la stabilité des analyseurs d'ammoniac, d'enregistrer les résultats des contrôles de point d'échelle et de zéro successifs sur une carte de contrôle. Il n'est pour l'instant pas imposer de périodicité de contrôle mais il est conseillé de les effectuer trimestriellement afin de disposer d'un retour d'expériences conséquent permettant de définir précisément la périodicité requise.

4.4.1 Etalonnage

Depuis fin 2020, le LCSQA-LNE dispose d'un étalon de référence d'ammoniac dans l'azote[6] basé sur la méthode de génération dynamique par perméation en phase gazeuse sur une gamme de fractions molaires allant de 1 à 400 nmol/mol avec une incertitude élargie relative inférieure à 2 % (k=2) et est donc capable de procéder à l'étalonnage des analyseurs de NH_3 dans ses laboratoires [4].
Pour ce qui est de la fréquence d'étalonnage, il convient de se référer aux exigences des constructeurs mais il parait raisonnable d'effectuer cette vérification au minimum de façon annuelle et après toute réparation ou après le changement d'un filtre à particules interne à l'appareil.

[4] Cette fréquence de remplacement peut être adaptée selon l'expertise de la personne en charge de la maintenance de l'analyseur.
[5] A ce jour, le retour d'expérience des utilisateurs n'est pas suffisant pour donner une fréquence de remplacement systématique du filtre. Néanmoins, ce point pourra être documenté.
[6] Compte-tenu du possible élargissement des raies d'absorption entre matrice azote et matrice air, un effet de matrice ne peut être écarté à ce stade. Des essais complémentaires seront menés par le LCSQA-LNE pour statuer sur cet effet et le prendre en compte dans l'incertitude annoncée.

4.4.2 Contrôle du point d'échelle

Les mesures d'ammoniac effectuées avec ce type d'instruments ne bénéficient pas actuellement d'une traçabilité métrologique similaire aux polluants gazeux inorganiques car il n'existe pas de mélange de gaz disponible dans le commerce avec des teneurs proches de celles mesurées dans l'air ambiant. En effet, les teneurs dans l'air ambiant sont généralement comprises entre 0,1 et 100 µg/m^3 et les Matériaux de Référence Certifiés (MRC) disponibles sur le marché ont généralement des teneurs de l'ordre d'une dizaine de mg/m^3.

L'ammoniac étant un gaz qui présente des problèmes d'adsorption sur les surfaces en contact, il est difficile à générer par dilution de mélange haute concentration. Cependant, il est possible d'utiliser un système à perméation. Dans tous les cas, il faudra veiller lors de ces manipulations à réduire au maximum les longueurs et la section des lignes, à utiliser un gaz de dilution, de préférence de l'air, asséché et à laisser un temps de stabilisation pouvant aller, en fonction de la concentration générée, jusqu'à plusieurs heures.

4.4.3 Contrôle du zéro

En complément, pour le contrôle du zéro des appareils, il est recommandé d'utiliser de l'air synthétique comprimé d'une pureté globale supérieure à 99,9997% (= « qualité FID ») ou à défaut une cartouche filtrante permettant d'atteindre des caractéristiques similaires de pureté de l'air épuré. Si la valeur affichée après stabilisation est supérieure à la limite de détection de l'appareil (voir Tableau 3), une action visant à rechercher les causes doit être engagée en commençant par la vérification le cas échéant de l'absence de condensat dans la ligne de prélèvement ou dans l'appareil (filtre particules notamment). Il paraît important de vérifier également ce point zéro suite à un pic de pollution particulièrement élevé ou suite à une panne lors de la remise en fonctionnement de l'analyseur.

Tableau 3 : Récapitulatif des limites de détection usuelles du G2103 de Picarro et du TAA-915 de Los Gatos Research (données issues des fiches techniques fournisseurs)

Fournisseur	Modèle	Limite de détection NH_3 (en ppb)
Picarro	G2103	0,5 ppb (1 s, 1σ) – 0,03 ppb (5 min, 1σ)
Los Gatos Research	TAA-915	1 ppb (1 s, 1σ) – 0,1 ppb (100 s, 1σ)

4.5 Rendu des résultats des analyseurs automatiques

En ce qui concerne la validation des données, une attention particulière doit être portée :

- Aux valeurs de temps de déclin déterminées lors des contrôles du zéro. Une diminution de ce temps peut être corrélée avec un encrassement des miroirs et donc une perte de sensibilité de l'analyseur ;
- A la température de la cellule de mesure qui doit rester dans les plages de tolérance annoncées par le constructeur ;
- A la pression à l'intérieur de la cellule de mesure qui doit rester dans les plages de tolérance annoncées par le constructeur ;
- A l'allure du spectre d'absorption enregistré. Généralement, la fenêtre large de l'enregistrement spectrale comprend également une ou des raies du CO_2 et/ou de la vapeur d'eau qui permet de vérifier le calage en longueur d'onde de la raie du NH_3 à proximité (Figure 6).

Pour les 3 premiers points énoncés ci-dessus, influent directement sur la mesure spectrale et donc sur la concentration en NH_3. La tenue de cartes de contrôle est donc à considérer.

Concernant le dernier point et dans la mesure des contraintes techniques de l'analyseur, il est conseillé de procéder à l'enregistrement d'un spectre sur une fenêtre spectrale plus large que celle utilisée pour la mesure habituelle d'ammoniac afin de s'assurer que l'écartement spectrale entre 2 raies correspondants soit à la vapeur d'eau soit au CO_2 est constant. Cette vérification est à réaliser mensuellement en utilisant un échantillon d'air ambiant qui contient toujours du CO_2 et de l'humidité.

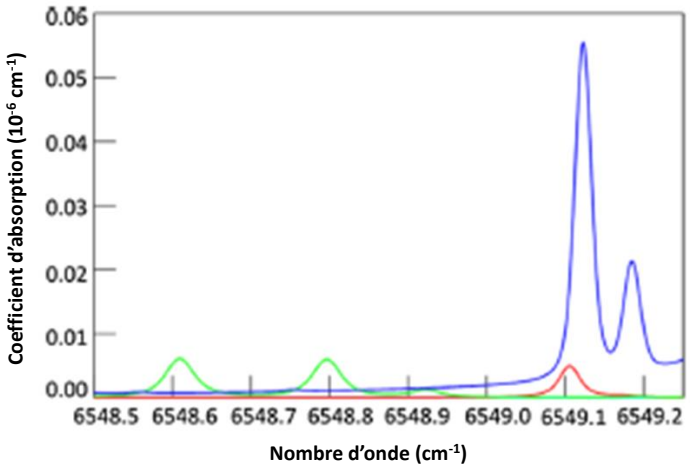


Figure 6 : Exemple de spectre d'absorption faisant apparaitre des raies du NH_3 (en vert), du CO_2 (en rouge) et de la vapeur d'eau (en bleue)

Les <u>données brutes</u> collectées doivent être exemptes de données saisies pendant les périodes de maintenance normale de l'analyseur, de données erronées, de contrôles au zéro et au point d'échelle et d'étalonnages. Ces données doivent être rendues disponibles, en <u>µg.m^{-3}</u>.

A ce jour, aucun calcul concernant l'incertitude de mesure des analyseurs automatiques de NH_3 n'a été conduit.

5. MESURE DE L'AMMONIAC DANS L'AIR AMBIANT PAR L'UTILISATION DE PRELEVEURS PASSIFS (RADIELLO CODE 168 ET BADGE ALPHA)

Dans le but d'harmoniser les pratiques et d'aboutir à des mesures comparables en utilisant des préleveurs passifs Radiello code 168 et des badges ALPHA, un certain nombre de points techniques sont donnés dans les paragraphes qui suivent. Il est à noter que la norme NF EN 17346 en vigueur « Air ambiant — Méthode normalisée pour la détermination de la concentration en ammoniac au moyen d'échantillonneurs par diffusion » (2020, AFNOR, CEN TC 264) est le référentiel associé à ce mode de mesure.

5.1 Principe

Les préleveurs passifs sont exposés à l'air pendant une période donnée durant laquelle le NH_3 est collecté sur un support par réaction acide-base. La détermination du débit d'échantillonnage est essentielle lors du déploiement de préleveur passif sur le terrain. Elle se fait :

- par calcul en se basant sur la première loi de diffusion de Fick (voir NF EN 13528-3) ;

  ou

- par étalonnage par exposition à des atmosphères contrôlées ;

  ou

- en réalisant des études de co-localisation sur le terrain avec une autre méthode de mesure de NH_3 ayant le statut de « méthode de référence »[7].

5.2 Définition de la place des préleveurs passifs (Réponse à quel(s) objectif(s))

Les préleveurs passifs à analyse différée en laboratoire peuvent être utilisés pour déterminer les concentrations moyennes en ammoniac sur des points de mesure fixes avec des durées d'intégration comprises :

- entre 1 et 14 jours pour les préleveurs Radiello code 168,

- entre 1 et 4 semaines pour les badges ALPHA.

Compte tenu de la large gamme de concentrations mesurables (jusqu'à 300 µg/m^3), ils peuvent être installés sur toutes les typologies de site. Ils permettent ainsi d'étudier les tendances à long terme, de réaliser des mesures visant à cartographier les niveaux de concentration sur une zone géographique définie ou encore d'évaluer l'influence d'une source d'émission sur son environnement proche.

[7] Dans l'attente d'améliorations apportées aux méthodes optiques (voir § 4), la norme NF EN 17346 indique que les dénudeurs peuvent être utilisés comme « méthode de référence »

Ce type d'approche est notamment utilisé au Royaume-Uni et aux Pays-Bas pour vérifier la cohérence avec les inventaires spatialisés d'émission (EMEP[8] ou TNO[9]) ou encore avec les données satellitaires.

5.3 Radiello code 168

5.3.1 Cartouches de prélèvement et préleveur passif radial

Le Radiello® est fabriqué par la Fondazione Salvatore Maugeri (Padove, Italie) et il est distribué en France par Sigma-Aldrich et Restek. Il est constitué d'un corps diffusif qui est une membrane poreuse en polyéthylène de forme cylindrique, à l'intérieur de laquelle est placée une cartouche de prélèvement (Figure 7-gauche). Pour la mesure de l'ammoniac, la membrane poreuse est généralement de couleur bleue (réf. : RAD1201), elle a une épaisseur de 1,7 mm et une porosité moyenne de 25 ± 4,8 µm, ce qui permet de limiter les effets des mouvements d'air. La membrane est ensuite vissée sur une plaque triangulaire de support (Figure 7-droite). Selon le constructeur, hormis la couleur, les membranes de couleur blanche (réf. : RAD120) présentent les mêmes caractéristiques structurelles que les membranes bleues et peuvent donc être également utilisées pour le prélèvement de l'ammoniac dans les mêmes conditions. Néanmoins elles offrent une moindre protection contre les rayonnements lumineux et il est donc conseillé de privilégier l'utilisation des membranes bleues surtout pour les mesures réalisées en période de fort ensoleillement.

Les cartouches communément utilisées pour la mesure de l'ammoniac par l'utilisation d'un tube passif radial, sont les cartouches nommées « code 168 » (réf. : RAD168). Ces cartouches de prélèvement sont constituées par un tube de 4,8 mm de diamètre et de 60 mm de longueur, imprégnées d'acide phosphorique (H_3PO_4) (Figure 7). L'ammoniac y sera piégé sous la forme d'ions ammonium (NH_4^+).

Figure 7 : (à gauche) Conception d'un préleveur passif radial Radiello (1 : Sens d'écoulement du polluant ; 2 : membrane de diffusion ; 3 : cartouche de prélèvement. (au centre) Cartouche de prélèvement d'ammoniac « code 168 » et son tube de conservation en plastique. (à droite) Radiello code 168 sur sa plaque triangulaire de support

[8] European Monitoring and Evaluation Programme (https://www.ceip.at/webdab-emission-database)

[9] Organisation néerlandaise pour la recherche scientifique appliquée [5]

La cartouche code 168 est à conserver dans son tube en plastique à usage unique fermé hermétiquement par un bouchon en plastique (voir Figure 7-centre).

Les cartouches neuves peuvent être conservées à l'abri de la lumière et à température ambiante ou **mieux au froid** (ex. : réfrigérateur ; T < 4°C) jusqu'à la **date de péremption** indiquée sur la boîte de conditionnement du lot ou sur le sachet qui entoure individuellement chaque cartouche.

Après exposition, les cartouches doivent être replacées dans leur tube en plastique fermé hermétiquement. Elles doivent être transportées jusqu'au laboratoire et conservées au froid avant leur élution (ex. : réfrigérateur ; T < 4°C) jusqu'à 3 mois après le prélèvement. Pour le transport des échantillons, l'utilisation d'une glacière avec une température voisine de 4°C est recommandée. A défaut, l'utilisateur pourra démontrer au moins une fois que ce critère est respecté (< 4°C) dans le cas de la procédure qu'il a mise en place.

5.3.2 Installation sur site des préleveurs passifs Radiello code 168

Il est recommandé de transporter les préleveurs passifs radiaux démontés jusqu'au site de prélèvement. Ainsi, les cartouches (voir paragraphe précédent) sont transportées dans leurs tubes en plastique, les membranes poreuses et les plaques de support à visser (voir paragraphe précédent) sont transportées de préférence individuellement ou en petite quantité (moins de 10 pièces) dans des sachets hermétiques pour éviter la contamination par l'air ambiant.

Pour l'installation des préleveurs passifs radiaux, il est recommandé d'installer au préalable un dispositif de protection contre les intempéries. Des abris en kit sont disponibles commercialement (réf. : RAD196) et permettent d'abriter jusqu'à 4 préleveurs passifs en même temps. Néanmoins pour les installations soumises à des vents forts, il est recommandé de ne pas mettre plus de 2 préleveurs par abri pour limiter la prise au vent et éviter le démantèlement de l'abri. L'ammoniac étant une espèce présentant une grande variabilité des concentrations en fonction de la hauteur depuis le sol, il est recommandé d'homogénéiser cette hauteur pour l'ensemble des points de prélèvement mis en œuvre et si possible au regard également des autres méthodes de mesure qui pourraient être déployées sur la zone (ex. : 2 m).

Pour l'installation des préleveurs passifs, il est recommandé de ne pas toucher les cartouches directement avec les mains nues lors de l'insertion de la cartouche dans la membrane poreuse. Pour cette étape, le tube en plastique est ouvert et la cartouche glissée dans la membrane, directement sans toucher ni la cartouche ni la membrane avec les doigts (utilisation pince ou gants par exemple) en veillant à positionner la bague en PTFE de la cartouche au niveau du vissage de la membrane (voir Figure 7-au centre). Pour finir, l'ensemble cartouche - membrane est vissé sur la plaque de support qui est accrochée dans l'abri. La date et l'heure de début de prélèvement sont notées en association avec le numéro de la cartouche et sa localisation. A la fin de la durée de prélèvement, on procède au relevé de la date et de l'heure de retrait et on replace la cartouche dans son tube bouché sans la toucher avec les doigts.

5.3.3 Analyse en laboratoire des cartouches de prélèvement

Avant analyse, les ions ammonium piégés sur la cartouche sont extraits avec 10 mL d'eau ultrapure qui sont ajoutés directement dans le tube en plastique. L'extraction est facilitée par l'utilisation d'un vortex ou par une agitation manuelle durant au moins 2 minutes.

Deux méthodes analytiques sont utilisées par les laboratoires d'analyse :

- La spectrophotométrie après avoir fait réagir les ions ammonium selon la réaction de Berthelot (voir Figure 8) pour former de l'indophénol présentant une absorbance à une longueur d'onde de 635 nm ;
- La chromatographie ionique avec détection conductimétrique.

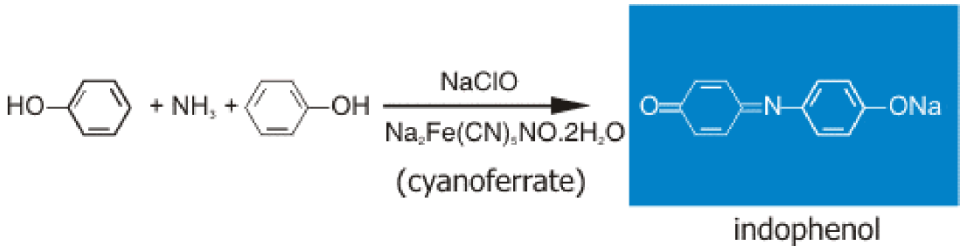


Figure 8 : Réaction de Berthelot pour le dosage de l'ammoniac prélevé sur support acide (voir Annexe 1)

Les exigences suivantes sont à appliquer au laboratoire en charge de l'analyse des préleveurs passifs d'ammoniac :

a- Le laboratoire prestataire se doit d'utiliser le présent guide et les rapports ou résolutions qui seraient émis par le LCSQA pour effectuer l'analyse des cartouches échantillonnées en vue de la mesure de l'ammoniac dans l'air ambiant par prélèvement passif.

b- Il est recommandé que le laboratoire en charge de l'analyse obtienne des paramètres de performances de la méthode analytique en adéquation avec les exigences minimales de la norme NF EN 17346 qui sont listées dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Critères de performance de la méthode analytique des tubes passifs Radiello (Cf. NF EN 17346)

- rendement d'extraction (s'il n'est pas inclus dans le débit d'échantillonnage) ≥ 95%,
- incertitude relative sur la concentration des solutions étalons ≤ ± 3%,
- écart de linéarité de la fonction d'étalonnage ≤ ± 2% sur la gamme d'étalonnage et en excluant le zéro,
- dérive de la réponse entre deux étalonnages ≤ ± 5%,
- répétabilité de l'analyse ≤ ± 5%,
- masse d'ammonium dans les blancs analytiques < 0,2 µg.

Un soin particulier doit être porté à la méthode analytique employée et en particulier aux conditions opératoires pour la mise en œuvre de la réaction de Berthelot. Il est conseillé de tester et optimiser les paramètres « clef » de cette réaction que sont :

- l'ordre d'introduction des réactifs,
- la durée entre chaque ajout de réactif,

- la température à laquelle s'effectue la réaction.

Concernant l'utilisation de la chromatographie ionique, il faudra veiller à ce que la résolution chromatographique de l'ammonium soit supérieure à 1 pour s'assurer de la sélectivité de la méthode.

c- Le laboratoire d'analyse doit donner les résultats des cartouches exposées à l'air ambiant ainsi que des blancs de terrain et/ou de laboratoire en µg d'ions ammonium (NH_4^+) ou d'ammoniac (NH_3) dans l'échantillon dans l'échantillon avec l'incertitude associée.

5.3.4 Pratique QA/QC à mettre en place pour la mesure de l'ammoniac par prélèvement passif

Par analogie avec les recommandations faites pour les mesures de benzène [6], lors du dépôt de plusieurs préleveurs passifs radiaux simultanément sur un même site, l'écart-type relatif (coefficient de variation) entre les concentrations déterminées à partir de l'analyse sur les différentes cartouches doit être inférieur à 15% si la concentration en ammoniac est supérieure à 2 $\mu g.m^{-3}$. Sinon l'écart moyen absolu entre les concentrations doit être inférieur à 0,3 $\mu g.m^{-3}$. Un écart $\geq$ 15% entre les différentes cartouches peut présager de l'endommagement d'un des préleveurs passifs ou de conditions d'exposition non uniformes (vitesse de vent notamment en dehors de la plage de tolérances fixées par le constructeur). Dans le cas d'un écart relevé suite à un défaut manifeste de l'un des préleveurs (contamination, détérioration, etc.), il est laissé à l'avis de l'expert le soin d'invalider uniquement la donnée semblant la moins pertinente au regard des données habituellement relevées sur le site de mesure. Dans le cas où les valeurs de concentrations déterminées sont homogènes, la moyenne des concentrations est à reporter.

Le blanc terrain est défini comme une cartouche soumise aux mêmes manipulations que la cartouche exposée et qui sera gardée dans son tube en plastique hermétiquement fermé sur le site durant la période de prélèvement. La réalisation de blanc terrain est obligatoire et les choix concernant le nombre de blanc nécessaire et la périodicité sont laissés à l'avis de l'expert qui devra s'assurer de garantir la représentativité spatiale (rotation des blancs sur les différents sites de mesure) et temporelle (couverture compatible avec les périodes de prélèvement).

Note 1 : La valeur du blanc terrain ne doit jamais être soustraite des valeurs mesurées. En cas de valeur du blanc de terrain supérieure à celle du blanc de laboratoire[10] ou à défaut du blanc de lot[11], il convient de rechercher la cause de cette valeur élevée et le cas échéant de mettre en place des actions correctrices pouvant aller jusqu'à l'invalidation des mesures.

Note 2 : Un blanc de transport est considéré comme un cas particulier de blanc de terrain. Un blanc de transport est amené sur le site d'exposition, laissé non ouvert puis retourné au laboratoire immédiatement après la mise en place ou le recueil des préleveurs. Les blancs de transport peuvent être utilisés lorsque les blancs de terrain révèlent un niveau inacceptable d'ammonium, dans le but d'expliciter une éventuelle contamination des échantillonneurs au cours du transport. Ce blanc est utilisé uniquement à des fins de contrôle qualité.

Peu d'éléments sont à ce jour connus concernant l'influence de la réutilisation d'une membrane poreuse ou de son nettoyage sur la mesure de l'ammoniac par préleveur Radiello code 168. Néanmoins, compte tenu du fait que cette espèce peut présenter de nombreuses sources de contamination durant les manipulations (ex. : sueur, haleine, etc.) ou l'exposition (ex. : fientes d'oiseaux, etc.), il est conseillé de changer la membrane toutes les 2 semaines maximum.

5.3.5 Rendus des résultats – Calculs des concentrations individuelles

5.3.5.1 Choix du débit d'échantillonnage à appliquer

L'analyse de la cartouche (code 168) permet de déterminer la masse d'ions ammonium échantillonnée au cours de la durée d'exposition du préleveur. La concentration en ammoniac dans les conditions d'exposition du tube est déterminée à partir de l'équation générale, dérivée de la 1ère loi de Fick :

$$C = \frac{M_{NH_3}}{M_{NH_4^+}} \cdot \frac{m_{éch} - m_b}{e \cdot D_{éch} \cdot t}$$

Avec :

C : concentration en NH_3 dans les conditions ambiantes, en µg/m³ ;

M_{NH3} : masse molaire du NH_3, en g/mol ;

M_{NH4+} : masse molaire de NH_4^+, en g/mol ;

[10] Le blanc de laboratoire est défini comme étant une mesure réalisée sur a minima une cartouche scellée provenant du même lot que les cartouches utilisées pour la mesure de l'ammoniac, conservée pendant toute la durée de la période d'échantillonnage et analysée en même temps que les cartouches exposées. Si plusieurs cartouches de ce type sont analysées, il convient de prendre la valeur moyenne comme valeur du blanc de laboratoire moyen.

[11] Le blanc de lot est défini comme étant la moyenne des mesures réalisées sur a minima deux cartouches scellées provenant du même lot que les cartouches utilisées pour la mesure de l'ammoniac, conservées sur des durées comprises et entre la réception du lot et la date de péremption et analysées en même temps que les cartouches exposées à des intervalles répartis sur la durée de conservation.

$m_{éch}$: masse d'ammonium trouvée dans l'échantillon, en µg ;

m_b : masse d'ammonium trouvée dans le blanc de laboratoire moyen[10], en µg ;

e : rendement d'extraction de l'ammonium ;

$D_{éch}$: débit d'échantillonnage dans les conditions ambiantes durant l'échantillonnage, en m^3/h ;

t : durée d'échantillonnage, en h.

Concernant le débit d'échantillonnage et au regard des essais menés en laboratoire durant le projet MetNH3 [7] et sur le terrain lors de différentes campagnes, **il convient d'utiliser pour des expositions jusqu'à 14 jours, un débit d'échantillonnage de 235 ± 15 (2σ) mL/min soit $1{,}41.10^{-2}$ ± $0{,}09.10^{-2}$ (2σ) m^3/h (25°C / 101,3 kPa) ou encore un débit d'échantillonnage de 228 ± 15 (2σ) mL/min soit $1{,}37.10^{-2}$ ± $0{,}09.10^{-2}$ (2σ) m^3/h (20°C / 101,3 kPa)** [10]**.** Pour des expositions de 14 jours et plus, il est conseillé d'utiliser un débit d'échantillonnage de 190 ± 20 (2σ) mL/min soit $1{,}14.10^{-2}$ ± $0{,}12.10^{-2}$ (2σ) m^3/h (20°C / 101,3 kPa) [7].

Selon le fournisseur [10], l'effet de la température sur le débit d'échantillonnage peut être négligé (< 0,1% / °C dans la gamme 2-39°C). Il en est de même pour l'effet de l'humidité relative sur une gamme comprise entre 10 et 90% et de la vitesse de vent sur une gamme allant de 0,1 à 10 m/s (0,36 à 36 km/h).

5.3.5.2 Expression de la concentration individuelle normalisée

Dans l'expression finale du résultat, la concentration en ammoniac doit être ramenée dans les conditions standard de pression et de température, à savoir 101,3 kPa et 20°C (293 K).

Pour normaliser la concentration, l'équation suivante doit être appliquée :

$$C_{P,T} = C \times \frac{101{,}3}{\overline{P_{atm}}} \times \frac{\overline{T}}{293}$$

avec

$C_{P,T}$: concentration en ammoniac rapportée aux conditions standard de température et de pression (µg/m^3) ;

C : concentration en NH_3 dans les conditions ambiantes, en µg/m^3 ;

$\overline{P_{atm}}$: pression atmosphérique moyenne pendant le prélèvement (kPa) ;

$\overline{T}$: la température moyenne pendant le prélèvement (K).

Pour les sites de mesure qui ne seraient pas équipés d'une sonde de relevé de température et de pression, il convient d'utiliser les données de la station météorologique la plus proche. Pour les points de mesure qui se situeraient dans des microenvironnements particuliers (ex : topographie spécifique telle qu'une vallée étroite) pour lesquels les données de la station météorologique la plus proche ne seraient pas représentatives, il est conseillé d'utiliser des sondes de température individuelles de type bouton, munies d'un enregistreur de température, à adapter directement sur les préleveurs Radiello (réf. RAD126) et de négliger la correction de l'influence de la pression.

5.3.5.3 Estimation de l'incertitude élargie

L'incertitude associée à la concentration mesurée est liée au prélèvement d'une part, et à l'analyse d'autre part. Le calcul des incertitudes doit donc prendre en compte ces deux contributions :

Incertitude élargie = f (incertitude liée au prélèvement + incertitude liée à l'analyse)

La contribution de la partie prélèvement à l'incertitude est due à l'incertitude liée :

- au volume d'air échantillonné,
- à l'influence de l'efficacité de piégeage de l'adsorbant,
- à l'influence des pertes éventuelles lors du transport,
- à l'influence des conditions de conservation des cartouches échantillonnées.

Le volume d'air échantillonné est calculé à partir du débit d'échantillonnage et de la durée de prélèvement. L'incertitude associée au volume est donc liée aux incertitudes sur la détermination de ces deux paramètres. Le respect des préconisations rassemblées dans ce guide permet de limiter l'influence sur la mesure des autres paramètres cités précédemment et donc de négliger leur incertitude associée.

Le laboratoire d'analyse doit fournir l'incertitude associée au résultat de la masse d'ammonium qu'il a déterminé. En général, les incertitudes associées à un résultat de mesurage sont données sous forme d'incertitude élargie, égale à l'incertitude-type combinée, multipliée par un facteur d'élargissement choisi en fonction du niveau de confiance requis (dans la plupart des cas il est fixé à 2, ce qui correspond à un niveau de confiance de 95%). Dans le calcul d'une incertitude élargie, ce sont les incertitudes-types des différentes grandeurs d'influence qui sont combinées. Il faudra donc veiller à diviser par 2, toute incertitude élargie fournie dans un bulletin d'analyse avant de l'intégrer dans le calcul. Cela vaut également pour tout résultat utilisé, et notamment pour les incertitudes données dans les certificats d'étalonnage.

L'estimation des incertitudes sur les mesurages d'ammoniac dans l'air ambiant doit être réalisée selon la méthode décrite dans l'annexe F de la norme NF EN 17346.

Une étude récente en laboratoire a montré que l'incertitude élargie des préleveurs Radiello code 168 tels que décrits dans le présent document se situe entre 15 et 23 %, pour des concentrations de 1 à 23 µg/m^3 et une durée d'exposition de 2 semaines [7].

5.4 Badge ALPHA

5.4.1 Support de prélèvement et préleveur passif de type badge

Le badge ALPHA (Adapted Low-cost Passive High Absorption) a été développé et validé au Centre pour l'Ecologie et l'Hydrologie (CEH, Penuick, Ecosse) [8]. Une version française est fabriquée et commercialisée par INRAE Transfert depuis 2020. Il se compose d'un flacon circulaire en polyéthylène de 26 mm de haut et 27 mm de diamètre, dont l'une des extrémités est ouverte (voir Figure 9). Une bague interne supporte un filtre de 24 mm de diamètre, imprégné d'acide citrique sur lequel l'ammoniac sera piégé sous la forme d'ions ammonium (NH_4^+). L'extrémité ouverte est fermée par un capuchon en polyéthylène percé en son centre pour maintenir une membrane en PTFE de 27 mm de diamètre et de porosité moyenne de 5 µm, qui permet de limiter les effets des mouvements d'air. Cette extrémité est positionnée vers le bas. L'extrémité avec le capuchon à membrane de l'échantillonneur est fermée à l'aide d'un second capuchon de protection, qui est à retirer avant exposition.

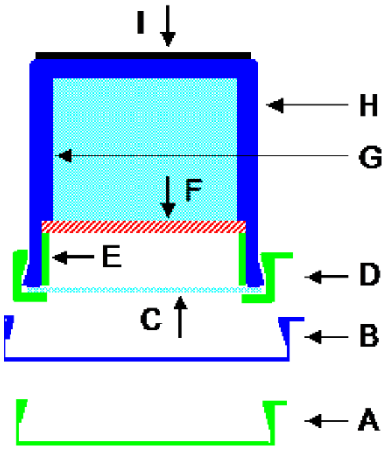


Figure 9 : (à gauche) Conception d'un préleveur passif de type badge ALPHA (A : bouchon ; B : capuchon de protection ; C : membrane en PTFE ; D : capuchon de maintien de la membrane ; E : bague de support ; F : support de prélèvement en fibre de verre imprégné d'acide citrique ; G : bague interne pour le maintien du filtre de prélèvement ; H : flacon en polyéthylène ; I : système de fixation). (à droite) Badges ALPHA positionnés sur le terrain

Les badges sont préparés (imprégnation des filtres supports d'absorbant, montage des badges, conditionnement étanche) dans un laboratoire sous hotte à flux laminaire pour éviter les contaminations. Après préparation d'un badge, un bouchon hermétique assure l'absence de contact avec l'air ambiant lors du stockage au froid (ex. : réfrigérateur ; T < 4°C) pour une durée inférieure à un mois et du transport vers le lieu de mesure.

À la fin de l'exposition, la membrane ainsi que le capuchon la supportant sont retirés et remplacés par un bouchon de remplacement. Les badges ALPHA sont conservés bouchés, transportés jusqu'au laboratoire d'analyse et conservés au froid (< 4°C) avant leur élution jusqu'à 2 mois après le prélèvement. Pour le transport des échantillons, l'utilisation d'une glacière avec une température voisine de 4°C est recommandée. A défaut, l'utilisateur pourra démontrer au moins une fois que ce critère est respecté (< 4°C) dans le cas de la procédure qu'il a mise en place.

5.4.2 Installation sur site des badges ALPHA

Pour l'installation des badges ALPHA, il est recommandé d'installer au préalable un dispositif de protection contre les intempéries (voir Figure 9-b). L'ammoniac étant une espèce présentant une grande variabilité des concentrations en fonction de la hauteur depuis le sol, il est recommandé d'homogénéiser cette hauteur pour l'ensemble des points de prélèvement mis en œuvre et si possible au regard également des autres méthodes de mesure qui pourraient être déployées sur la zone (ex. : 2 m).

Pour l'installation des préleveurs passifs, il est recommandé de ne pas toucher les surfaces directement avec les mains nues lors du retrait du bouchon. Les badges sont attachés à l'aide d'un Velcro® sur la plaque de support du dispositif de protection contre les intempéries. La date et l'heure de début de prélèvement sont notées en association avec le numéro du badge et sa localisation. A la fin de la durée de prélèvement, on procède au relevé de la date et de l'heure de retrait et le capuchon supportant la membrane ainsi que la membrane sont retirés et remplacés par un bouchon de remplacement sans les toucher avec les doigts (utilisation gants et pince).

Pour faire une détermination de concentration en ammoniac garantissant les niveaux d'incertitudes donnés au paragraphe 5.4.5.3, ce sont 3 badges qui devront être exposés dans les mêmes conditions.

5.4.3 Analyse en laboratoire des filtres supports d'absorbant

Avant analyse, les ions ammonium piégés sur le filtre absorbant sont extraits en plaçant le filtre dans un récipient contenant 3 mL d'eau ultrapure et en le laissant reposer, bouché, pendant une heure.

Deux méthodes analytiques sont utilisées par les laboratoires d'analyse :

- La spectrophotométrie après avoir fait réagir les ions ammonium selon la réaction de Berthelot (voir Figure 10) pour former de l'indophénol présentant une absorbance à une longueur d'onde de 635 nm ;
- La chromatographie ionique avec détection conductimétrique.

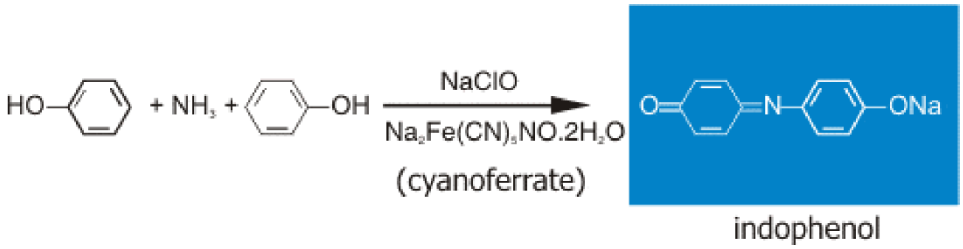


Figure 10 : Réaction de Berthelot pour le dosage de l'ammoniac prélevé sur support acide (voir Annexe 1)

Les exigences suivantes sont à appliquer au laboratoire en charge de l'analyse des préleveurs passifs d'ammoniac :

a- Le laboratoire prestataire se doit d'utiliser le présent guide et les rapports ou résolutions qui seraient émis par le LCSQA pour effectuer l'analyse des cartouches échantillonnées en vue de la mesure de l'ammoniac dans l'air ambiant par prélèvement passif.

b- Il est recommandé que le laboratoire en charge de l'analyse obtienne des paramètres de performances de la méthode analytique en adéquation avec les exigences minimales de la norme NF EN 17346 comme indiqué dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Critères de performance de la méthode analytique des tubes passifs ALPHA (CF. NF EN 17346)

- rendement d'extraction (s'il n'est pas inclus dans le débit d'échantillonnage) ≥ 95%,
- incertitude relative sur la concentration des solutions étalons ≤ ± 3%,
- écart de linéarité de la fonction d'étalonnage ≤ ± 2% sur la gamme d'étalonnage et en excluant le zéro,
- dérive de la réponse entre deux étalonnages ≤ ± 5%,
- répétabilité de l'analyse ≤ ± 5%,
- masse d'ammonium dans les blancs analytiques < 0,2 µg.

Un soin particulier doit être porté à la méthode analytique employée et en particulier aux conditions opératoires pour la mise en œuvre de la réaction de Berthelot. Il est conseillé de tester et optimiser les paramètres « clef » de cette réaction que sont :

- l'ordre d'introduction des réactifs,
- la durée entre chaque ajout de réactif
- la température à laquelle s'effectue la réaction.

Concernant l'utilisation de la chromatographie ionique, il faudra veiller à ce que la résolution chromatographique de l'ammonium soit supérieure à 1 pour s'assurer de la sélectivité de la méthode.

c- Le laboratoire d'analyse doit donner les résultats des filtres exposés à l'air ambiant ainsi que des blancs de terrain et/ou de laboratoire en µg d'ions ammonium (NH_4^+) ou d'ammoniac (NH_3) dans l'échantillon dans l'échantillon avec l'incertitude associée.

5.4.4 Pratique QA/QC à mettre en place pour la mesure de l'ammoniac par badge ALPHA

Lors du dépôt de plusieurs badges ALPHA en même temps et sur un même site, l'écart-type relatif (coefficient de variation) entre les concentrations déterminées à partir de l'analyse des 3 préleveurs ne doit pas s'écarter de plus de 50% des coefficients de variation déterminés pour 2 des 3 préleveurs, dans le cas contraire, le prélèvement provoquant l'écart est écarté de la série.

Dans le cas d'un écart relevé suite à un défaut manifeste de l'un des préleveurs (contamination, détérioration, etc.), il est laissé à l'avis de l'expert le soin d'invalider uniquement la donnée semblant la moins pertinente au regard des données habituellement relevées sur le site de mesure. Dans le cas où les valeurs de concentrations déterminées sont homogènes (coefficient de variation < 15%), la moyenne des concentrations est à reporter.

Le blanc terrain est défini comme un badge soumis aux mêmes manipulations que le badge exposé et qui sera gardé bouché sur le site durant la période de prélèvement. La réalisation de blanc terrain est obligatoire et les choix concernant le nombre de blanc nécessaire et la périodicité sont laissés à l'avis de l'expert qui devra s'assurer de garantir la représentativité spatiale (rotation des blancs sur les différents sites de mesure) et temporelle (couverture compatible avec les périodes de prélèvement).

Note 1 : La valeur du blanc terrain ne doit jamais être soustraite des valeurs mesurées. En cas de valeur du blanc de terrain supérieure à celle du blanc de laboratoire[12] ou à défaut du blanc de lot[13], il convient de rechercher la cause de cette valeur élevée et le cas échéant de mettre en place des actions correctrices pouvant aller jusqu'à l'invalidation des mesures.

Note 2 : Un blanc de transport est considéré comme un cas particulier de blanc de terrain. Un blanc de transport est amené sur le site d'exposition, laissé non ouvert puis retourné au laboratoire immédiatement après la mise en place ou le recueil des préleveurs. Les blancs de transport peuvent être utilisés lorsque les blancs de terrain révèlent un niveau inacceptable d'ammonium, dans le but d'expliciter une éventuelle contamination des échantillonneurs au cours du transport. Ce blanc est utilisé uniquement à des fins de contrôle qualité.

Hormis le filtre, les différentes pièces constituant le badge peuvent être utilisées de nombreuses fois. Il est laissé à la charge du fournisseur le soin de nettoyer et de vérifier ces éléments par la réalisation de blanc de laboratoire, entre deux utilisations pour ne pas contaminer l'échantillonnage suivant.

[12] Le blanc de laboratoire est défini comme étant une mesure réalisée sur a minima une cartouche scellée provenant du même lot que les cartouches utilisées pour la mesure de l'ammoniac, conservée pendant toute la durée de la période d'échantillonnage et analysée en même temps que les cartouches exposées. Si plusieurs cartouches de ce type sont analysées, il convient de prendre la valeur moyenne comme valeur du blanc de laboratoire moyen.

[13] Le blanc de lot est défini comme étant la moyenne des mesures réalisées sur a minima deux cartouches scellées provenant du même lot que les cartouches utilisées pour la mesure de l'ammoniac, conservées sur des durées comprises et entre la réception du lot et la date de péremption et analysées en même temps que les cartouches exposées à des intervalles répartis sur la durée de conservation.

5.4.5 Rendus des résultats – Calculs des concentrations individuelles

5.4.5.1 Choix du débit d'échantillonnage à appliquer

L'analyse du filtre permet de déterminer la masse d'ions ammonium échantillonnée au cours de la durée d'exposition du badge ALPHA. La concentration en ammoniac dans les conditions d'exposition du badge est déterminée à partir de l'équation générale, dérivée de la 1ère loi de Fick :

$$C = \frac{M_{NH_3}}{M_{NH_4^+}} \cdot \frac{m_{éch} - m_b}{e \cdot D_{éch} \cdot t}$$

Avec

C : concentration en NH_3 dans les conditions ambiantes, en µg/m^3 ;

M_{NH3} : masse molaire du NH_3, en g/mol ;

M_{NH4+} : masse molaire de NH_4^+, en g/mol ;

$m_{éch}$: masse d'ammonium trouvée dans l'échantillon, en µg ;

m_b : masse d'ammonium trouvée dans le blanc de laboratoire moyen[12], en µg ;

e : rendement d'extraction de l'ammonium ;

$D_{éch}$: débit d'échantillonnage dans les conditions ambiantes durant l'échantillonnage, en m^3/h ;

t : durée d'échantillonnage, en h.

Concernant le débit d'échantillonnage et au regard des essais menés en laboratoire durant le projet MetNH3 [7] et sur le terrain lors de différentes campagnes, **il convient d'utiliser un débit d'échantillonnage de 58,5 ± 3,8 (2σ) mL/min soit (3,51 ± 0,23).10^{-3} m^3/h pour des durées de prélèvement comprises entre 2 et 4 semaines**.

5.4.5.2 Expression de la concentration individuelle normalisée

Dans l'expression finale du résultat, la concentration en ammoniac doit être ramenée dans les conditions standard de pression et de température, à savoir 101,3 kPa et 20°C (293 K).

Pour normaliser la concentration, l'équation suivante doit être appliquée :

$$C_{P,T} = C \times \frac{101{,}3}{\overline{P_{atm}}} \times \frac{\overline{T}}{293}$$

avec

$C_{P,T}$: concentration en ammoniac rapportée aux conditions standard de température et de pression (µg/m^3) ;

C : concentration en NH_3 dans les conditions ambiantes, en µg/m^3 ;

$\overline{P_{atm}}$: pression atmosphérique moyenne lors du prélèvement (kPa) ;

$\overline{T}$: température moyenne lors du prélèvement (K).

Pour les sites de mesure qui ne seraient pas équipés d'une sonde de relevé de température et de pression, il convient d'utiliser les données de la station météorologique la plus proche.

5.4.5.3 Estimation de l'incertitude élargie

L'incertitude associée à la concentration mesurée est liée au prélèvement d'une part, et à l'analyse d'autre part. Le calcul des incertitudes doit donc prendre en compte ces deux contributions :

Incertitude élargie = f (incertitude liée au prélèvement + incertitude liée à l'analyse)

La contribution de la partie prélèvement à l'incertitude est due :

- à l'incertitude liée au volume d'air échantillonné,
- à l'influence de l'efficacité de piégeage de l'adsorbant,
- à l'influence des pertes éventuelles lors du transport,
- à l'influence des conditions de conservation des badges après échantillonnage.

Le volume d'air échantillonné est calculé à partir du débit d'échantillonnage et de la durée de prélèvement. L'incertitude associée au volume est donc liée aux incertitudes sur la détermination de ces deux paramètres. Le respect des préconisations rassemblées dans ce guide permet de limiter l'influence sur la mesure des autres paramètres cités précédemment et donc de négliger leur incertitude associée.

Le laboratoire d'analyse doit fournir l'incertitude associée au résultat de la masse d'ammonium qu'il a déterminé. En général, les incertitudes associées à un résultat de mesurage sont données sous forme d'incertitude élargie, égale à l'incertitude-type combinée, multipliée par un facteur d'élargissement choisi en fonction du niveau de confiance requis (dans la plupart des cas il est fixé à 2, ce qui correspond à un niveau de confiance de 95%). Dans le calcul d'une incertitude élargie, ce sont les incertitudes-types des différentes grandeurs d'influence qui sont combinées. Il faudra donc veiller à diviser par 2, toute incertitude élargie fournie dans un bulletin d'analyse avant de l'intégrer dans le calcul. Cela vaut également pour tout résultat utilisé, et notamment pour les incertitudes données dans les certificats d'étalonnage.

L'estimation des incertitudes sur les mesurages d'ammoniac dans l'air ambiant doit être réalisée selon la méthode décrite dans l'annexe F de la norme NF EN 17346.

Une étude récente en laboratoire a montré que l'incertitude élargie des badges ALPHA tels que décrits dans le présent document se situe entre 10 et 12 %, pour des concentrations de 1 à 23 µg/m^3 et une durée d'exposition de 4 semaines [7].

6. REFERENCES

[1] Bessagnet, B., et al., Can further mitigation of ammonia emissions reduce exceedances of particulate matter air quality standards? Environmental Science & Policy, 2014. 44: p. 149-163.

[2] Cape, J.N., et al., Critical Levels for Ammonia, in Atmospheric Ammonia - Detecting Emission Changes and Environmental Impacts, M.A. Sutton, S. Reis, and S.M.H. Baker, Editors. 2009. p. 375-382.

[3] Martin, N.A. et al., The application of a cavity ring-down spectrometer to measurements of ambient ammonia using traceable primary standard gas mixtures. Applied Physics B: Lasers Optic. 2016. 122: p. 219.

[4] Sutour C., Développement d'étalons de référence pour l'ammoniac (NH_3). Rapport LCSQA. 2020. 27 p.

[5] Kuenen, J.J.P. et al., TNO-MACC_II emission inventory; a multi-year (2003–2009) consistent high-resolution European emission inventory for air quality modelling, Atmospheric Chemical Physics. 2014. 14: p. 10963-10976.

[6] Locoge, N. et al., Guide méthodologique pour la surveillance du benzène dans l'air ambiant (version 2014). Guide LCSQA. 2014. 59 p.

[7] Martin, N.A. et al., Validation of ammonia diffusive and pumped samplers in a controlled atmosphere test facility using traceable Primary Standard Gas Mixtures. Atmospheric Environment. 2019. 199: p. 453-462.

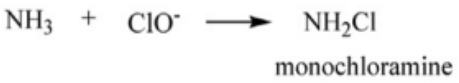
[8] Tang, Y. et al., Development and types of passive samplers for monitoring atmospheric NO_2 and NH_3 concentrations. The Scientific World Journal. 2001. 1: p. 513-529.

[9] Zhu, Y. et al., Development of analytical methods for ammonium determination in seawater over the last two decades. Trends in Analytical Chemistry. 2019. 119: p. 115627.

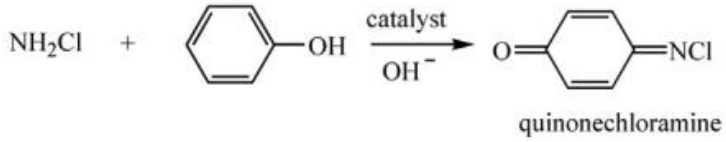
[10] ICS Maugeri, 2019. https://radiello.com/wp-content/uploads/2019/12/NH3.pdf

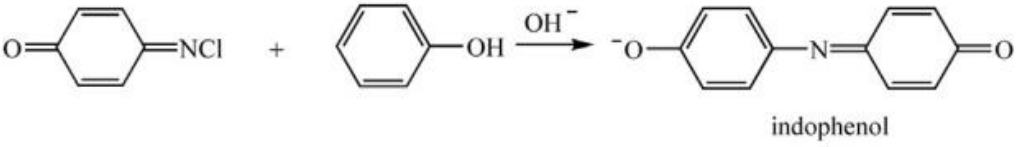
Annexe 1 : Mécanisme des étapes réactionnelles de la réaction de Berthelot utilisée pour le dosage de l'ammoniac prélevé sur support acide [9]

Etape 1 : En conditions basiques, réaction de l'ammoniac avec les ions hypochlorites pour former la monochloramine



Etape 2 : Réactions successives de la monochloramine avec 2 molécules de phénol pour former l'indophénol en présence de nitroprusside de sodium dihydraté ($Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$) utilisé comme catalyseur et accélérer la réaction





direction et secrétariat du LCSQA
INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 69 16 - www.lcsqa.org