



## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Métrie – Appareils de mesure  
**Techniques de mesures de l'ammoniac et de  
l'hydrogène sulfuré dans l'air ambiant**  
**Bilan bibliographique NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S**

Décembre 2012

Programme 2011

ANNE-SOPHIE CLINCKE







## PREAMBULE

### **Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air**

**Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées 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'Energie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie. 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 MEDDE 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.**





# Techniques de mesures de l'ammoniac et de l'hydrogène sulfuré dans l'air ambiant

## Bilan bibliographique NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

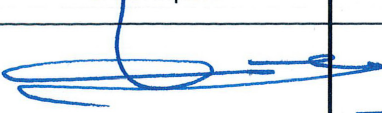
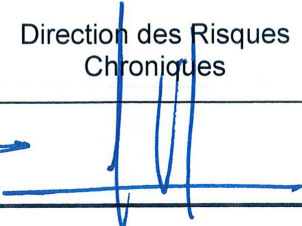

### Métrologie – Appareils de mesure

Programme financé par la  
Direction Générale de l'Énergie et du Climat (DGEC)

2011

Anne-Sophie CLINCKE

Ce document comporte 18 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Anne-Sophie CLINCKE	Marc DURIF	Nicolas ALSAC
Qualité	Ingénieur d'études à l'Unité « Milieux »  Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité « Milieux »  Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle « Caractérisation de l'Environnement »  Direction des Risques Chroniques
Visa			



## TABLE DES MATIÈRES

<b>RESUME</b> .....	<b>7</b>
<b>1. INTRODUCTION – CONTEXTE</b> .....	<b>8</b>
<b>2. CARACTERISTIQUES DES COMPOSES</b> .....	<b>9</b>
<b>3. TECHNIQUES DE MESURES</b> .....	<b>11</b>
3.1 Ammoniac .....	11
3.1.1 Mesures intégratives.....	11
3.1.1.1 Dénudeur.....	11
3.1.1.2 Cartouches de spéciation.....	11
3.1.1.3 Tubes passifs .....	12
3.1.2 Suivis dynamiques.....	12
3.1.2.1 Dénudeur.....	12
3.1.2.2 Oxydation thermique / Chimiluminescence .....	12
3.1.2.3 Photoacoustique.....	13
3.1.2.4 Absorption infra-rouge à transformée de Fourier.....	13
3.1.2.5 Perméation de membrane.....	13
3.1.2.6 DOAS .....	13
3.1.2.7 OFCEAS.....	14
3.2 Hydrogène sulfuré.....	14
3.2.1 Mesures intégratives.....	14
3.2.1.1 Tubes passifs .....	14
3.2.2 Suivis semi-dynamiques et dynamiques.....	15
3.2.2.1 Chromatographie en ligne .....	15
3.2.2.2 Détecteur portatif.....	15
3.2.2.3 Capteur intégré.....	15
<b>4. CONCLUSION</b> .....	<b>16</b>
<b>5. TABLEAU RECAPITULATIF</b> .....	<b>17</b>





## **RESUME**

Le présent document a pour but de synthétiser les performances des différentes techniques de mesure des concentrations de l'ammoniac et de l'hydrogène sulfuré dans l'air ambiant. Ces substances peuvent être nocives pour l'homme et l'environnement et peuvent également être à l'origine de nuisances olfactives pour l'homme. Pour chacune de ces substances, il existe différentes techniques de mesures qui permettent d'assurer un suivi dynamique ou uniquement intégré des concentrations.

Dans le cadre de la surveillance des odeurs au voisinage de site industriel, la nature complexe des mélanges susceptibles de générer des perceptions d'odeur orientera souvent les investigations vers la mise en place d'observatoire associant la population riveraine et/ou d'études ponctuelles à l'aide de jury de nez pour assurer la surveillance dans l'environnement des nuisances olfactives. Le suivi dynamique des concentrations dans l'air ambiant de l'hydrogène sulfuré pourra dans certains cas en être un complément, notamment dans le cas de suivi en proximité de source émettant cette substance.

## **1. INTRODUCTION – CONTEXTE**

L'hydrogène sulfuré et l'ammoniac sont deux composés qui ont des origines aussi bien naturelles qu'anthropiques.

L'hydrogène sulfuré est naturellement présent dans le pétrole, le gaz naturel, les gaz volcaniques et certaines sources chaudes (geysers). Les décompositions bactériennes de la matière organique, de marécages, de la surface des océans génèrent de l'hydrogène sulfuré. Il est également produit par des activités industrielles comme la transformation de produits alimentaires, le traitement des eaux usées, le traitement des déchets, les hauts fourneaux, les papeteries, les tanneries et les raffineries.

L'ammoniac, naturellement présent dans l'environnement à de basses teneurs, joue un rôle important dans le cycle de l'azote entre les milieux aquatiques terrestres et l'atmosphère. Trois secteurs d'activités contribuent aux émissions d'ammoniac dans l'air, le principal étant l'agriculture/sylviculture. Les transports routiers et l'industrie manufacturière contribue dans une moindre mesure aux émissions atmosphériques d'ammoniac.

En fonction des niveaux de concentrations, ces substances peuvent être sources de nuisances olfactives et/ou représenter un danger pour l'homme.

Ce rapport décrit les différentes techniques de mesure de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniac (échantillonnage et analyse) dans l'air ambiant. Un tableau récapitulatif est présenté en fin de document.

### **Avertissement :**

Le présent rapport a été établi sur la base des informations publiques disponibles auprès des différents constructeurs ou fournisseurs de matériel et support d'analyse et ne représente pas, par conséquent, un bilan des travaux et tests de l'INERIS sur ces instruments. Les données de précision, gamme de mesure, etc., étant également issues des documents constructeurs et prises en l'état, l'INERIS émet des réserves concernant les valeurs annoncées.

Certaines techniques citées dans ce rapport ont déjà présenté quelques dérives analytiques en termes de sensibilité, d'étendue de gamme de mesure ou encore d'interférences avec d'autres composés.

Par conséquent, les données reportées dans ce document doivent être prises avec précautions et à titre d'illustrations ; la validation de ces données nécessiterait des travaux supplémentaires de la part de l'INERIS.

## **2. CARACTERISTIQUES DES COMPOSES**

Le tableau ci-dessous indique pour l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré, les caractéristiques suivantes :

- Seuil olfactif,
- Valeurs limites d'exposition professionnelles<sup>1</sup>,
- Valeurs guides dans l'air ambiant (Who Health Organization) et valeurs toxicologiques (INERIS<sup>2</sup>),
- Concentrations relevées dans l'air ambiant pour différents environnements,
- Concentrations ubiquitaires dans l'environnement de sites industriels.

En fonction de la technique de mesure utilisée, des conditions d'échantillonnage, le résultat peut être obtenu sous une unité différente : mg/m<sup>3</sup>, ppm (partie par million), µg/m<sup>3</sup>, ppb (partie par billion). L'unité de référence analytique est le mg/m<sup>3</sup>.

---

<sup>1</sup> Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. INRS. ED 984 – juillet 2012

<sup>2</sup> Fiches de données toxicologiques et environnementales de l'ammoniac et du sulfure d'hydrogène,  
<http://www.ineris.fr/rapports-détude/toxicologie-et-environnement/Fiches> de données toxicologiques et environnementales d

Tableau 1 : Caractéristiques de l'ammoniac et de l'hydrogène sulfuré

	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>
Unités	1 ppm = 0,71 mg/m <sup>3</sup>	1 ppm = 1,39 mg/m <sup>3</sup>
Seuil olfactif (variable selon la source des données)	5 à 50 ppm soit 3,5 à 35 mg/m <sup>3</sup> Odeur piquante caractéristique	0,5 à 10 ppb soit 0,7 à 14 µg/m <sup>3</sup> Odeur d'œuf pourri
Valeurs limites d'exposition professionnelle	VLEP : 10 ppm soit 7 mg/m <sup>3</sup> VLCT : 20 ppm soit 14 mg/m <sup>3</sup>	VLEP : 5 ppm soit 7 mg/m <sup>3</sup> VLCT : 10 ppm soit 14 mg/m <sup>3</sup>
Valeurs guides air ambiant	/	WHO : 0,15 mg/m <sup>3</sup> sur 24h00 0,007 mg/m <sup>3</sup> pour éviter les plaintes d'odeur
Valeur toxicologique de référence (rapport INERIS - Point sur les Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) - mars 2009 <sup>3</sup> )	- ATSDR Exposition aiguë = 1,7 ppm (1,2 mg/m <sup>3</sup> ) Exposition chronique = 0,1 ppm (0,07 mg/m <sup>3</sup> ) - US EPA 0,14 ppm (0,1 mg/m <sup>3</sup> ) - OEHHA Exposition aiguë = 4,5 ppm (3,2 mg/m <sup>3</sup> ) Exposition chronique = 0,3 ppm (0,2 mg/m <sup>3</sup> )	- ATSDR Exposition subchronique = 0,02 ppm (0,03 mg/m <sup>3</sup> ) Exposition aiguë = 0,07 ppm (0,1 mg/m <sup>3</sup> ) - US EPA 0,002 mg/m <sup>3</sup> - OEHHA Exposition chronique = 0,01 mg/m <sup>3</sup> Exposition aiguë = 0,042 mg/m <sup>3</sup>
Concentrations ubiquitaires	De 0,6 à 3 ppb soit 0,4 à 2,1 µg/m <sup>3</sup>	De 0,07 à 0,7 ppb soit 0,1 à 1 µg/m <sup>3</sup>
Concentrations mesurées dans l'environnement d'une plateforme de compostage de boues et déchets verts (étude INERIS – DRC-09-81806-12392A)	Jusqu'à 150 ppb (100 µg/m <sup>3</sup> ) par tubes de diffusion à 50-100 m du site sous le vent du site pendant 8h00	De 2,9 à 14 ppb (4 à 20 µg/m <sup>3</sup> ) par détecteur portatif à moins de 100 m du site
Concentrations mesurées dans un estuaire de la Baie de Morieux dans un contexte de caractérisation des émissions d'H <sub>2</sub> S émises par les algues vertes (étude INERIS – DRC-11-123950-09063A)	/	De 16 à 210 µg/m <sup>3</sup> (11,4 à 149 ppb) par tubes de diffusion installés pendant 7 jours en 7 emplacements différents

<sup>3</sup>[http://www.ineris.fr/rapports-détude/toxicologie-et-environnement/Valeurs\\_toxicologique\\_de\\_référence](http://www.ineris.fr/rapports-détude/toxicologie-et-environnement/Valeurs_toxicologique_de_référence)

### **3. TECHNIQUES DE MESURES**

Dans ce chapitre, sont présentées les différentes méthodes d'échantillonnage et d'analyse de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniac. Elles sont de deux catégories : l'échantillonnage sur une période donnée avec analyse ultérieure et les analyses en ligne permettant un suivi dynamique des concentrations. Les deux techniques peuvent parfois être combinées. On peut ainsi obtenir une technique avec suivi semi-dynamique par analyse d'un échantillon collecté sur une période plus ou moins longue. Ces méthodes sont applicables dans les domaines de l'air ambiant et des odeurs environnementales.

Dans le domaine des odeurs, il est important de disposer d'un suivi dynamique des concentrations des substances pour pouvoir identifier « les pics de concentration » susceptibles de générer des perceptions d'odeurs.

#### **3.1 AMMONIAC**

##### **3.1.1 MESURES INTEGRATIVES**

###### **3.1.1.1 DENUDEUR**

Cette technique est basée sur l'absorption de l'ammoniac gazeux au sein d'un dépôt présent sur les parois internes d'un tube en verre.

Le tube est, au préalable, conditionné spécifiquement pour l'ammoniac à mesurer par dépôt d'une solution d'absorption sur les parois internes du tube. L'échantillonnage de l'ammoniac consiste alors à faire circuler à l'intérieur de ce tube l'air à échantillonner à un débit connu (débit laminaire). L'ammoniac ainsi absorbé (ions ammonium) est ensuite extrait, puis analysé (chromatographie ionique, absorption moléculaire).

Les dénudeurs peuvent être cylindriques ou annulaires, ces derniers autorisant des débits de prélèvements plus importants et donc une plus grande sensibilité.

Utilisés seuls, les dénudeurs ne permettent de mesurer que la fraction gazeuse de l'ammoniac.

###### **3.1.1.2 CARTOUCHES DE SPECIATION**

La méthode consiste à prélever l'air ambiant à débit constant (10 L/min) au travers d'un dénudeur en nid d'abeille dont la surface est au préalable conditionnée spécifiquement pour l'ammoniac à mesurer par dépôt d'une solution d'absorption. Il existe de nombreuses solutions d'absorption ; la plus utilisée pour le conditionnement est une solution d'acide citrique/glycerol. Les ions ammonium formés sont ensuite analysés par chromatographie ionique.

L'air échantillonné est ensuite filtré sur filtre en fibres de quartz pour retenir la fraction particulaire. Les ions ammonium ainsi prélevés sont ensuite extraits puis analysés par chromatographie ionique.

Cette méthode permet de séparer la phase particulaire et gazeuse ; son coût de revient relativement faible permet de déployer la mesure en de nombreux points.

### 3.1.1.3 TUBES PASSIFS

Les tubes passifs sont des systèmes spécifiques dont le principe est l'absorption de l'ammoniac après diffusion au travers d'un corps poreux.

La cartouche du tube passif est un tube en polyéthylène microporeux imprégné d'acide phosphorique. L'ammoniac est piégé sous forme d'ion ammonium.

L'analyse du piège est réalisée en laboratoire en différée en milieu alcalin, ce dernier réagit avec le phénol et l'hypochlorite de sodium sous l'effet catalytique du pentacyanonitrosylferrate (cyanoferrate), en produisant de l'indophénol, qui présente une coloration bleue intense. On en lit l'absorbance à 635 nm.

Cette diffusion est régie par la température extérieure et le temps d'exposition. Connaissant ces paramètres et, après analyse de la quantité de composé cible absorbé, il est possible de déterminer une concentration moyenne ambiante.

Ici, seule la fraction gazeuse de l'ammoniac est prélevée.

L'avantage de cette méthode réside dans sa simplicité d'utilisation et dans son coût relativement faible qui permettent le déploiement de plusieurs capteurs passifs autour de la zone d'étude.

D'après les fournisseurs, en jouant sur les temps d'exposition des capteurs passifs, il est possible d'obtenir une précision de l'ordre de 0,001 mg/m<sup>3</sup> sur une gamme allant de 0 à 1 000 mg/m<sup>3</sup>.

## 3.1.2 SUIVIS DYNAMIQUES

### 3.1.2.1 DENUDEUR

Cette technique est en tout point identique à celle présentée pour les mesures intégratives. Il existe cependant une version automatique permettant un suivi dynamique par dénudeur annulaire. Cette version permet d'obtenir des résultats avec une précision de 98% sur une gamme allant de 0,007 à 0,280 mg/m<sup>3</sup>.

Utilisés seuls, les dénudeurs ne permettent de mesurer que la fraction gazeuse de l'ammoniac.

### 3.1.2.2 OXYDATION THERMIQUE / CHIMILUMINESCENCE

La détection de l'ammoniac par chimiluminescence consiste à convertir tout d'abord thermiquement autour de 750 °C l'ammoniac en NO. Par réaction avec l'ozone, ce NO est converti en NO<sub>2</sub> à l'état excité. Le NO<sub>2</sub> retourne à l'état stable en émettant une radiation dont la longueur d'onde se situe autour de 1200 nm.

D'après les fournisseurs, ce système permet de mesurer l'ammoniac sur une gamme allant de 0 à 7 mg/m<sup>3</sup>. Le calibrage de cette technique à l'aide de gaz pour étalonnage est délicat, compte tenu de l'instabilité de l'ammoniac. De plus, le rendement de conversion des fours catalytiques n'est jamais de 100% et peut varier au cours des utilisations prolongées. Certains gaz tel que le NO peuvent générer des interférences.

Compte tenu du principe de fonctionnement, cette technique permet d'obtenir uniquement une information sur la fraction gazeuse de l'ammoniac.

### 3.1.2.3 PHOTOACOUSTIQUE

En spectroscopie photoacoustique, l'énergie infrarouge absorbée par les molécules d'ammoniac présentes dans l'air échantillonné engendre une élévation de température et donc de pression dans la cellule de mesure. L'onde acoustique ainsi créée peut être détectée en temps réel à l'aide d'un microphone. L'intensité du son est ici directement proportionnelle à la concentration en  $\text{NH}_3$ .

Le choix de la radiation IR émise permet d'obtenir la spécificité au gaz recherché.

Cette technique permet la mesure de l'ammoniac gazeux sur une gamme de concentrations allant de 0,00007 à 4,2  $\text{mg/m}^3$ .

### 3.1.2.4 ABSORPTION INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

Cette technique est basée sur l'absorption des radiations infrarouges par les molécules présentes dans l'air. Elle peut être utilisée en mode actif (présence d'une source IR) ou en mode passif (utilisation des IR naturels).

Grâce à l'utilisation de la transformée de Fourier, cette technique permet de mesurer simultanément plusieurs composés.

Selon les constructeurs, la limite de détection pour l'ammoniac est de 0,005  $\text{mg/m}^3$  avec un trajet optique supérieur à 100 mètres. Seule la fraction gazeuse est ici détectée, sur une gamme allant de 0 à 0,85  $\text{mg/m}^3$ .

Le coût élevé de cette technique constitue un frein au déploiement de plusieurs instruments sur la même campagne.

### 3.1.2.5 PERMEATION DE MEMBRANE.

Dans cette méthode, le flux d'air échantillonné circule le long d'une membrane perméable à certains gaz. Une solution d'absorption circule à contre courant de l'autre côté de la membrane.

Les molécules d'ammoniac vont donc traverser la membrane puis être absorbées par la solution. La détection se fait par mesure de la conductivité de la solution.

Cette méthode est assez simple et permet d'obtenir un point toutes les 20 minutes environ sur une gamme de concentration de 0 à 7  $\text{mg/m}^3$ . Ici, seul l'ammoniac gazeux est mesuré.

La préparation de solutions étalons, ainsi que des réactifs, peut être assez contraignante.

### 3.1.2.6 DOAS

La technique DOAS (Differential Optical Absorbance Spectroscopy) consiste à un suivi dynamique sur de longs trajets optiques de l'absorption d'ondes lumineuses spécifiques à certains composés contenus dans les fumées.

La source lumineuse peut être choisie dans l'ultraviolet, le visible ou l'infrarouge en fonction du composé cible. La méthode étant basée sur des propriétés optiques absolues, elle est présentée comme ne nécessitant pas de calibrage.

Le trajet optique est souvent de quelques centaines de mètres. De cette manière, cette méthode permet de mesurer l'ammoniac sur une gamme allant de 0 à 10,5  $\text{mg/m}^3$ .

### 3.1.2.7 OFCEAS

La technique OFCEAS (Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) est très proche de la méthode DOAS, mais le trajet optique est ici réalisé dans une cellule résonnante autorisant des passages multiples qui, cumulés, représentent plusieurs centaines de mètres.

L'avantage de cette technique sur la méthode DOAS est de permettre la mobilité de l'instrument tout en conservant les mêmes sensibilités (de l'ordre de  $0,0007 \text{ mg/m}^3$ ) et performances.

La méthode étant là aussi basée sur des propriétés optiques absolues, aucun étalonnage de l'instrument n'est nécessaire.

## 3.2 HYDROGENE SULFURE

Compte tenu du faible seuil olfactif de cette substance (0,5 à 10 ppb), il est nécessaire dans le domaine des odeurs notamment de disposer de méthodes très sensibles.

### 3.2.1 MESURES INTEGRATIVES

#### 3.2.1.1 TUBES PASSIFS

Les tubes passifs sont des systèmes spécifiques dont le principe est l'absorption de l'hydrogène sulfuré après diffusion au travers d'un corps poreux.

La cartouche du tube passif est en polypropylène microporeux imprégné d'acétate de zinc. Le sulfure d'hydrogène est chimiquement absorbé sous forme de sulfure de zinc stable.

Le sulfure est récupéré avec de l'eau en présence d'un oxydant, tel que le chlorure ferrique, et dans un milieu très acide, il réagit avec l'ion N,N-diméthyl-p-phénylènediammonium en produisant du bleu de méthylène dont la concentration est mesurée par spectrophotométrie visible.

Le débit de piégeage est fonction de la température extérieure et du temps d'exposition. Connaissant ces paramètres et après analyse de la quantité de composé cible absorbé, il est possible de déterminer une concentration moyenne ambiante.

Les avantages de cette méthode résident dans sa simplicité d'utilisation et dans son coût relativement faible qui permettent le déploiement de plusieurs capteurs passifs autour de la zone d'étude.

Selon les temps d'exposition des capteurs passifs et de la température d'exposition, il est possible d'obtenir une précision de l'ordre de  $0,0001 \text{ mg/m}^3$  sur une gamme allant de 0 à  $1\,000 \text{ mg/m}^3$ .



## 3.2.2 SUIVIS SEMI-DYNAMIQUES ET DYNAMIQUES

### 3.2.2.1 CHROMATOGRAPHIE EN LIGNE

La détermination de l'hydrogène sulfuré est réalisée in situ, directement par chromatographie en phase gazeuse à détection par photométrie de flamme. L'appareil séquentiel permet un suivi semi-dynamique selon un cycle d'une durée d'environ 12 minutes.

L'étalonnage de l'appareil permet la détermination quantitative spécifique de l'hydrogène sulfuré présent à des teneurs supérieures à  $10 \mu\text{g}/\text{m}_2^3$ .

### 3.2.2.2 DETECTEUR PORTATIF

Ce détecteur est composé d'un mince film d'or qui, en présence d' $\text{H}_2\text{S}$ , subit une augmentation de la résistance électrique qui est proportionnelle à la masse d'hydrogène sulfuré présente dans l'échantillon ou dans l'air ambiant directement.

Une pompe interne prélève l'air ambiant. Le film d'or absorbe l' $\text{H}_2\text{S}$ , l'appareil détermine alors la quantité adsorbée (après conversion en valeurs de résistance électrique) et affiche la concentration mesurée de l'hydrogène sulfuré.

Cet instrument dispose d'une batterie interne rechargeable ou fonctionne sur secteur. Il est transportable et dispose d'un mode de mesure manuel et automatique. En fonction de la gamme de concentration choisie, le temps de réponse varie de 12 à 52 secondes.

Il est à noter que les substances comme le chlore, l'ammoniac, le dioxyde d'azote et la plupart des mercaptans sont susceptibles de faire réagir le film d'or.

La gamme de mesures est de 0,003 à 50 ppm.

### 3.2.2.3 CAPTEUR INTEGRE

Le système est constitué d'un capteur ampérométrique, d'un système de prélèvement d'air, d'un filtre et d'un circuit électronique permettant un affichage en temps réel de la concentration mesurée.

En fonction des fournisseurs et des modèles, la limite de détection peut être de quelques ppb. Différentes plages de mesures comprises entre 0 et 1000 ppb sont disponibles.

Il est à noter que des composés soufrés réduits, autres que l'hydrogène sulfuré, sont des interférents au capteur. Peu de données d'évaluation métrologiques sont disponibles.

## **4. CONCLUSION**

Les méthodes d'échantillonnage avec analyse ultérieure ne permettent pas d'obtenir une information sur les variations de concentrations sur des pas de temps très courts, mais de mesurer une concentration moyenne. Leur faible coût permet souvent de multiplier les points de mesure.

Le suivi dynamique des concentrations et donc l'étude de l'évolution des concentrations, avec des pas de temps faibles, fait appel à des instruments dont le coût est élevé. Ceci représente souvent un obstacle au déploiement de ces techniques en des points multiples.

Le choix des techniques à mettre en œuvre doit être réalisé en fonction des informations recherchées (recherche de concentrations moyennes ou de leurs variations temporelles, etc.) et de la prise en compte des interférents susceptibles d'être présents dans l'air à analyser.

Pour l'ammoniac, les enjeux de surveillance des concentrations dans l'air ambiant seront souvent d'abord sanitaires compte tenu d'un seuil olfactif qui se situe au-dessus des premiers seuils d'effet liés à des expositions chroniques ou aiguës. La métrologie à mettre en œuvre devra avoir une résolution temporelle et des limites de quantifications adaptées à ces seuils d'effet.

L'hydrogène sulfuré peut-être associé à l'apparition de nuisances olfactives. Dans ce cas, la mise en œuvre d'une technique permettant d'identifier les pics de concentration pouvant être associés à des épisodes de perceptions d'odeurs sera à privilégier. Il est à noter que les techniques disponibles de suivis dynamiques validées ont des seuils de détection proche voire au dessus des seuils olfactifs.

Cependant, les nuisances olfactives sont la conséquence de la dispersion de mélanges complexes de molécules odorantes dont l'ammoniac et hydrogène sulfuré ne sont pas systématiquement les bons traceurs.

Aussi, la surveillance des nuisances olfactives au voisinage d'un site devra être préférentiellement basée sur la mise en place d'observatoire associant la population riveraine et/ou d'études ponctuelles à l'aide de jury de nez.

Il est à rappeler ici que les données reportées dans ce document doivent être prises avec précautions et à titre d'illustrations, la validation de ces données nécessiterait des travaux supplémentaires de la part de l'INERIS.

## 5. TABLEAU RECAPITULATIF

<b>NH<sub>3</sub></b>					
<b>Méthode / Source</b>	<b>Gamme de concentration</b>	<b>Limite de détection</b>	<b>Résolution temporelle</b>	<b>Avantage</b>	<b>Limite de la méthode</b>
DÉNUDEUR	> 0,000007 mg/m <sup>3</sup>	-	-	Point moyen, prélèvement que de la phase gazeuse	-
Cartouches spéciation	-	-	-	Séparation particulaire / gazeux, obtention d'un point moyen, déploiement en plusieurs points pas trop coûteux	Résultats non immédiats
Tubes passifs	0 à 1 000 mg/m <sup>3</sup>	0,001 mg·m <sup>-3</sup> par suite d'exposition de 24 heures	Mesure intégrée (7 à 14 jours de prélèvement)	Simple d'utilisation Réalisation de nombreux points de mesures	Durée de prélèvements longue (pour obtenir des seuils quantification intéressants) Corrélation délicate avec conditions météo variables sur une longue période – difficile de cibler impact olfactif d'un site Analyse en différé
DÉNUDEUR (dynamique)	0,007 à 0,280 mg/m <sup>3</sup>	-	Fonction de la concentration mesurée	Point moyen, normalement obtention que du gazeux	-
Oxydation thermique du NH <sub>3</sub> en NO et chimiluminescence	0 à 7 mg/m <sup>3</sup>	-	-		Conversion pas forcément égale à 100 %, interférences chimique (NO notamment)
Spectroscopie Photoacoustique	0 à 4,2 mg/m <sup>3</sup>	0,0007 mg/m <sup>3</sup>	Temps de réponse court	Méthodes précises, sensibles Suivi dynamique	Etalonnage nécessaire Besoin d'électricité
FTIR	0 à 0,84 mg/m <sup>3</sup>	0,005 mg/m <sup>3</sup>	Fonction de la concentration mesurée -	Bonne sensibilité Multicomposés	-
Perméation de membrane	0 à 7 mg/m <sup>3</sup>	-	-	Séparation particulaire / gazeux	-

### NH<sub>3</sub>

Méthode / Source	Gamme de concentration	Limite de détection	Résolution temporelle	Avantage	Limite de la méthode
DOAS	0-10,5 mg/m <sup>3</sup>	-	Mesure intégrée (plusieurs jours)	Mesure intégrée sur une distance Suivi dynamique Corrélation avec conditions météo précises pour identifier les impacts liés au site surveillés d'autres événements éventuels Possibilité d'obtenir le bruit de fond dans environnement d'un site	Mise en œuvre difficile Electricité indispensable Possibilité de vandalisme sur le matériel si installation dans environnement non sécurisé Attention aux interférences pour l'UV
Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (OFCEAS)	-	0,0007 mg/m <sup>3</sup>	Temps de réponse rapide	Adaptée au paramètre	Technique juste commercialisée

### H<sub>2</sub>S

Méthode / Source	Gamme de concentration	Limite de détection	Résolution temporelle	Avantage	Limite de la méthode
Tubes passifs	0 à 1 000 mg/m <sup>3</sup>	0,0014 mg·m <sup>-3</sup> par suite d'exposition de 24 heures	Mesure intégrée (7 à 14 jours de prélèvement)	Simple d'utilisation Réalisation de nombreux points de mesures	Durée de prélèvements longue (pour obtenir des seuils quantification intéressants) Corrélation délicate avec conditions météo variables sur une longue période – difficile de cibler impact olfactif d'un site Analyse en différé
Chromatographie en ligne	0 à 5 mg/m <sup>3</sup>	0,010 mg/m <sup>3</sup>	12 minutes environ	Suivi semi-dynamique Pas d'interférents	Onéreux Nécessite de l'électricité
Détecteur portatif	0,004 à 70 mg/m <sup>3</sup>	0,0014 mg/m <sup>3</sup>	Temps de réponse de 13 à 30 s (suivant gamme)	Portable Simple d'utilisation Fonctionnement sur batterie sur 4-5 h	Onéreux – interférents possibles Doit être associé avec un système d'enregistrement de données pour suivi dynamique
Capteur intégré	0 à 1 400 mg/m <sup>3</sup>	De l'ordre de 0,025 µg/m <sup>3</sup>	Quelques minutes	Déploiement sur de nombreux points possible et moyennement coûteux	Interférents possibles Peu de données d'évaluation métrologiques