NOTE SUR LA COMPARAISON DE TECHNIQUES DE MESURE DE L'AMMONIAC

Version du 04/09/23

Lifeabaa2021@airbreizh.asso.fr

https://lifeabaa2021.eu

Life 2021

Contexte du rapport

Ce rapport a été produit dans le cadre du projet ABAA Life 2021 qui vise à réduire les émissions d'ammoniac d'origine agricole dans l'air ambiant et améliorer la qualité de l'air. Ce projet innovant, sur 4 ans, est porté par l'association agréée de surveillance de la qualité de l'air, Air Breizh, en partenariat avec la Chambre régionale d'Agriculture de Bretagne (CRAB).

Conditions de diffusion

Air Breizh est l'organisme agréé de surveillance de la qualité de l'air pour la région Bretagne, au titre de l'article L221-3 du Code de l'environnement, précisé par l'arrêté du 1er août 2016 pris par le ministère de l'Environnement portant renouvellement de l'agrément de l'association. À ce titre et compte tenu de ses statuts, Air Breizh est garant de la transparence de l'information sur les résultats des mesures et les rapports d'études produits selon les règles suivantes :

L'équipe du projet ABAA, constituée de salariés d'Air Breizh et de la CRAB, réserve un droit d'accès au public à l'ensemble des résultats de mesures et rapports d'étude selon plusieurs modalités : document papier, mise en ligne sur le site internet du projet ABAA (https://lifeabaa2021.eu), et sur le site internet d' Air Breizh (www.airbreizh.asso.fr).

Toute utilisation de ce rapport et/ou des données associées doit faire référence au projet ABAA.

Air Breizh et la CRAB ne peuvent, en aucune façon, être tenus responsables des interprétations et travaux utilisant les rapports d'études pour lesquels l'équipe du projet n'aura pas donné d'accord préalable.

Cofinancé par l'Union européenne. Les opinions exprimées n'engagent que leurs auteurs et ne reflètent pas nécessairement celles de l'Union européenne ou du CINEA. Ni l'Union européenne ni l'autorité subventionnaire ne peuvent en être tenues responsables

Organisation interne – contrôle qualité

Projet :	**Nom du rapport d'étude**		
Version (date)	**Modifications**	**Auteur**	**Validation**
Version du 04/09/23	Rédaction	Olivier Cesbron (Ingénieur d'étude), Meryll Le Quilleuc (cheffe de projet)	Gaël Lefeuvre (Directeur)

Summary

A note was prepared outside the official project deliverables because comparisons of ammonia measurement techniques were conducted as part of the LIFE ABAA project. On one hand, measurements with a continuous analyzer (PICARRO) were compared to passive tube measurements, and on the other hand, measurements with a continuous analyzer (PICARRO) were compared to those obtained using a micro-sensor (Atmo Track). The PICARRO/tube comparison revealed consistently lower concentrations with the tubes. However, the measured discrepancy is not always the same, and no explanation has been found. It should be noted that during the period when the comparison was conducted, ammonia concentrations were relatively low. Regarding the PICARRO/micro-sensor comparison, no correlation was observed between the two datasets.

Sommaire

1. Introduction 7

2. Comparaison analyseur PICARRO/préleveurs passifs Radiello.....7

3. Comparaison analyseur PICARRO/micro-capteurs.....11

Index des tableaux

Tableau 1 : Dates de la campagne de prélèvement par préleveur passif. 8

Tableau 2 : Récapitulatif des concentrations mesurées par le PICARRO et le préleveur passif, écart entre les 2 méthodes. 9

Tableau 3 : Statistiques des données journalières en NH_3 du 22/09/22 au 18/08/23. 12

Index des figures

Figure 1 : Concentrations en ammoniac mesurées par tubes passifs et avec le PICARRO..... 8

Figure 2 : Concentrations en ammoniac et en particules fines (PM10) mesurées en continu durant l'ensemble des séries. 10

Figure 3 : Ecart absolu des concentrations d'ammoniac mesurées par le PICARRO et par les tubes passifs en fonction des concentrations d'ammoniac mesurées par le PICARRO.....10

Figure 4 : Corrélation des concentrations NH_3 (données journalières du 22/09/22 au 18/08/23) 12

Figure 5 : Evolution des données journalières en NH_3 du 22/09/22 au 18/08/23 13

Figure 6 : Evolution des données journalières en NH_3 du 22/09/22 au 30/04/23 (Zoom).....13

Figure 7 : Corrélation des concentrations NH_3 (données journalières du 22/09/22 au 30/04/23) 14

1. Introduction

Dans le cadre du projet ABAA, Air Breizh s'est doté de plusieurs analyseurs en continu PICARRO. Ces analyseurs ont été choisis en s'appuyant sur le Guide méthodologique pour la mesure des concentrations en ammoniac dans l'air ambiant (LCSQA,2021). Ce guide précise que ces appareils sont utilisés pour un suivi temporel fin avec une résolution fine comprise entre une et quinze minutes et qu'ils peuvent être installés en parallèle d'analyseurs de référence afin d'étudier la possible corrélation avec les concentrations en particules. Leur utilisation répondant aux objectifs du projet, ils ont été sélectionnés.

En parallèle, d'autres appareils de mesure tels que les préleveurs passifs type Radiello ou encore les micro-capteurs pourraient être utilisés pour répondre à des objectifs différents. En effet, comme l'indique le LCSQA dans son guide, les préleveurs passifs, avec des durées d'échantillonnage d'une à deux semaines, peuvent être utilisés afin de déterminer la répartition spatiale des niveaux de concentrations d'ammoniac sur une période donnée. Enfin, les micro-capteurs sont en constante évolution depuis plusieurs années et apportent des mesures en continu pour un coût moins important que les analyseurs PICARRO laissant envisager un déploiement plus important.

Dans le cadre du projet ABAA, des tests ont été réalisés, à la station rurale de fond de Kergoff, pour comparer les données obtenues avec le PICARRO de celles obtenues avec des préleveurs passifs ou un micro-capteur. Cette comparaison sera présentée dans les 2 parties suivantes.

L'ammoniac étant une espèce présentant une grande variabilité des concentrations en fonction de la hauteur depuis le sol, il est recommandé, par le guide du LCSQA, 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. Durant les phases de tests, les préleveurs passifs et le micro-capteurs ont été installés à la même hauteur (3,5 m) que la sortie de la tête de prélèvement du PICARRO

2. Comparaison analyseur PICARRO/préleveurs passifs Radiello

La comparaison s'est faite durant plusieurs semaines sur la période du 24 mai 2022 au 26 juillet 2022. Les préleveurs passifs étaient changés toutes les semaines. Le PICARRO mesurant des concentrations d'ammoniac en continu, des moyennes hebdomadaires ont été réalisées afin de pouvoir comparer les 2 méthodes. Les dates des séries hebdomadaires sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Séries	Date de début	Date de fin
1	24/05/2022	31/05/2022
2	31/05/2022	07/06/2022
3	07/06/2022	14/06/2022
4	14/06/2022	21/06/2022
5	21/06/2022	28/06/2022
6	28/06/2022	05/07/2022
7	05/07/2022	12/07/2022
8	12/07/2022	19/07/2022
9	19/07/2022	26/07/2022

Tableau 1 : Dates de la campagne de prélèvement par préleveur passif.

Le graphique ci-dessous présente les concentrations obtenues par les tubes passifs et les concentrations moyennes mesurées par le PICARRO. Il est observé systématiquement une concentration plus élevée à partir du PICARRO malgré une hauteur de mesure identique. Par ailleurs, les variations entre les séries sont la plupart du temps identiques entre le PICARRO et les tubes passifs. Néanmoins, une exception est observée entre la série 4 et la série 5 : le PICARRO observe une diminution des concentrations, les tubes passifs observent une légère augmentation.

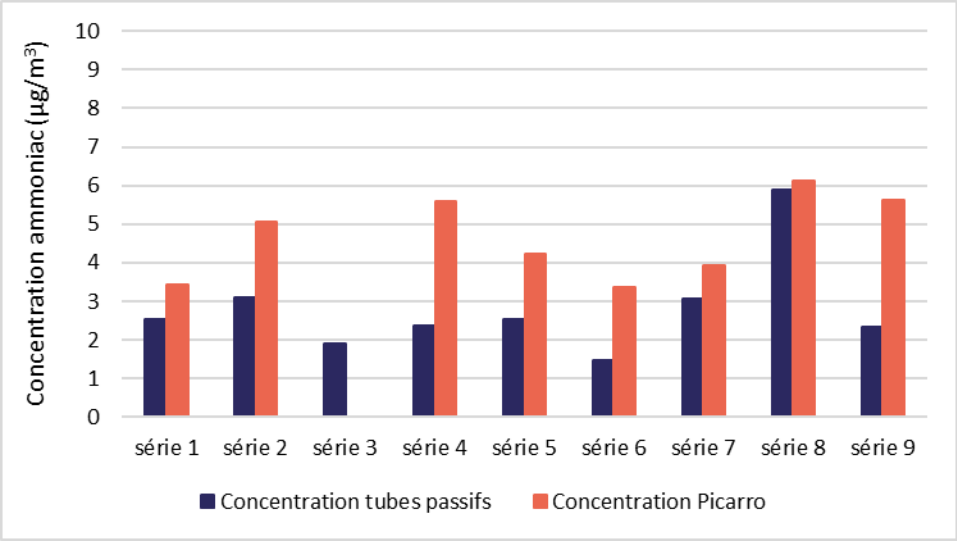

Figure 1 : Concentrations en ammoniac mesurées par tubes passifs et avec le PICARRO.

En revanche, l'écart de concentrations entre les 2 techniques de mesure n'est pas toujours le même selon les séries. Le tableau 2 récapitule les différents écarts, en pourcentage, observés entre les mesures par PICARRO et les mesures par préleveurs passifs.

Séries	Concentrations PICARRO (µg/m³)	Concentrations préleveurs passifs (µg/m³)	Ecart (%)	Ecart absolu
1	3,3	2,5	-26	0,8
2	5,0	3,1	-39	1,9
3		1,9		
4	5,6	2,4	-57	3,2
5	4,2	2,5	-40	1,7
6	3,3	1,4	-56	1,9
7	3,9	3,1	-22	0,8
8	6,2	5,9	-4	0,3
9	5,6	2,3	-59	3,3
Moyenne	4,5	2,8	-38	1,7

Tableau 2 : Récapitulatif des concentrations mesurées par le PICARRO et le préleveur passif, écart entre les 2 méthodes.

La série 8 correspondant à la période du 12 au 19 juillet 2022 présente l'écart le plus faible entre les 2 techniques de mesure. Excepté cette série, les écarts vont de 22 à 59%.

La figure 2 présente les concentrations en continu en ammoniac et en particules fines PM10 mesurées durant les 9 séries. Il est observé une hausse des concentrations en ammoniac et en particules fines durant la série 8 présentant le plus faible écart.

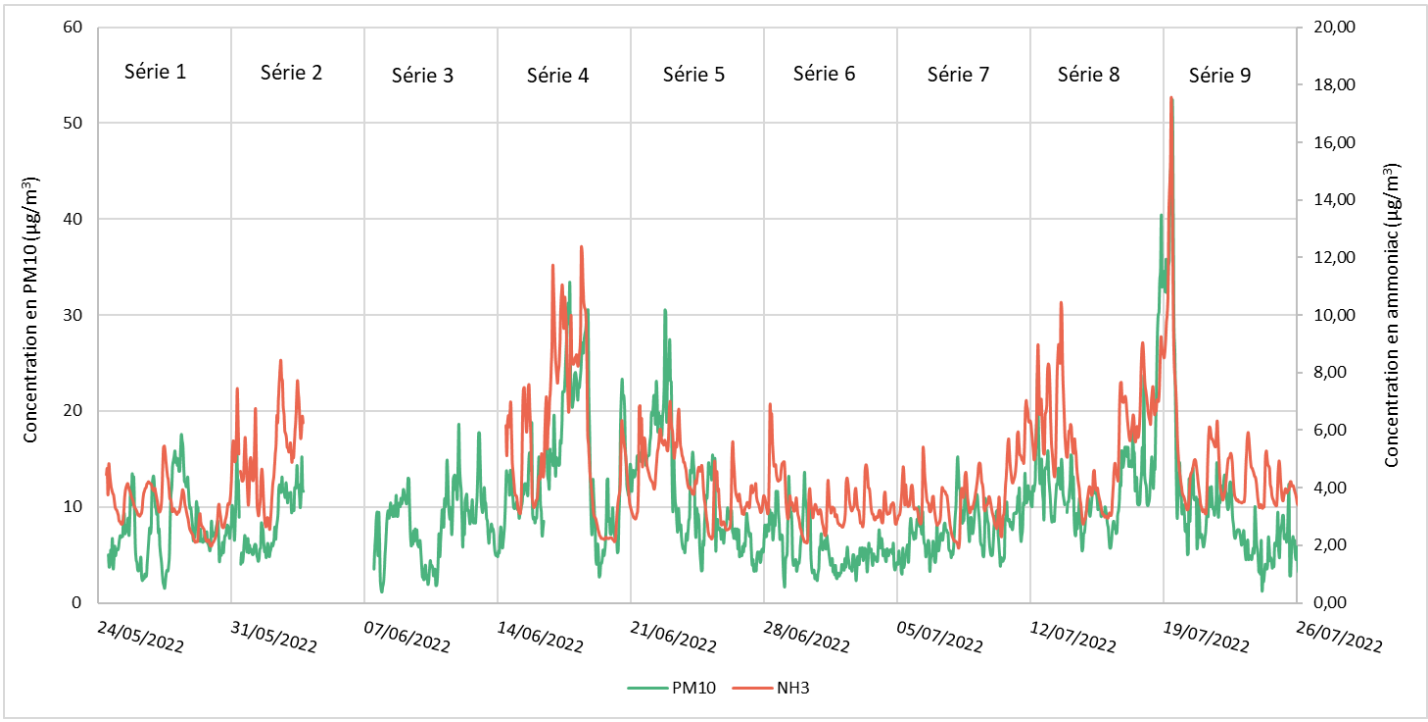

Figure 2 : Concentrations en ammoniac et en particules fines (PM10) mesurées en continu durant l'ensemble des séries.

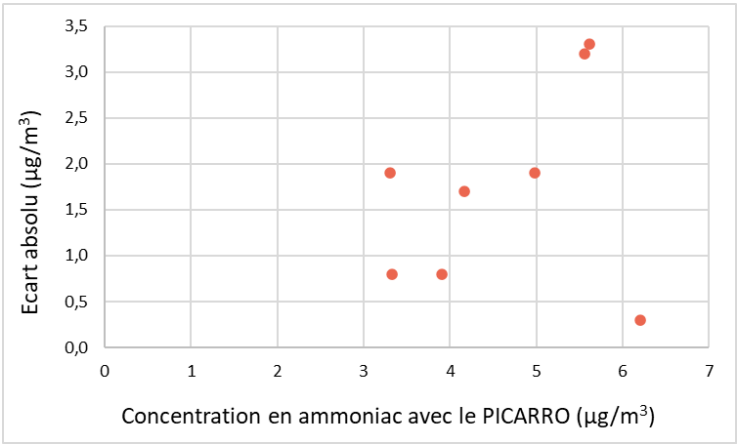

Figure 3 : Ecart absolu des concentrations d'ammoniac mesurées par le PICARRO et par les tubes passifs en fonction des concentrations d'ammoniac mesurées par le PICARRO.

Il pourrait être envisagé que les préleveurs passifs mesurent une concentration plus précise et plus proche de celle mesurée par le PICARRO lors de ces pics de concentration. Cependant, d'autres pics de concentrations en ammoniac du même ordre de grandeur (série 4) voire à un niveau plus élevé (série 9) sont observés et les écarts observés pendant ces séries font partie des plus élevés (57% lors de la série 4 et 59% lors de la série 9). La figure 3 permet de visualiser qu'il n'y a pas de lien entre l'évolution des écarts et les niveaux de concentrations mesurées (pour la gamme de concentration testée ne dépassant pas 6 µg/m³ en moyenne hebdomadaire).

Après étude de ces données, il est donc difficile de trouver l'origine de ces différences entres les 2 techniques de mesure. Il est important de se rappeler que

le PICARRO mesure les concentrations en ammoniac en continu (données 1/4h), tandis que les préleveurs passifs moyennent une concentration sur la période d'échantillonnage, ici une semaine. Il est donc possible que les différences observées soient liées à la variation d'échantillonnage. Une élévation brutale et éphémère des concentrations mesurées par le PICARRO peut ne pas être captée par les tubes passifs qui mesure sur un plus grand pas de temps.

En outre, l'écart moyen entre les 2 techniques de mesure est de 1,7 µg/m³ ce qui ne correspond pas à une valeur trop importante. Cet écart peut sembler important vu les concentrations faibles mesurées pendant la phase de test. Un test similaire pourrait être intéressant durant une saison où les concentrations d'ammoniac sont plus élevées.

3. Comparaison analyseur PICARRO/micro-capteurs

Le test de comparaison analyseur Picarro/micro-capteur a été réalisé avec l'appareil Atmo02 commercialisé par Atmotrack ayant les caractéristiques suivantes :

NH_3 (Ammoniac)		
Plage de mesure	0 à 500 0 à 340	ppb µg/m³
Résolution	1 1	ppb µg/m³
Limite de détection	5 3	ppb µg/m³
Précision (écart max par rapport aux valeurs réelles)	5 3	ppb µg/m³
Temps de réponse	10	secondes (s)

La limite de détection de cet appareil est de 3 µg/m³ contre < 1 µg/m³ pour le Picarro.

Ce test d'intercomparaison métrologique est convenu pour une période d'un an. Il a débuté le 22/09/22. Les résultats présentés ci-après proviennent de l'exploitation des données du 22/09/22 au 18/08/23.

Le taux de fonctionnement du micro-capteur sur la période de l'essai est très satisfaisant (92%). Il est même supérieur à celui du Picarro.

La gamme de mesure de l'essai est compatible avec les niveaux rencontrés habituellement en situation de fond rural (0 à 38 µg/m³ pour l'analyseur Picarro en données horaires).

Le tableau suivant reprend les statistiques calculées à partir des données journalières sur la période de l'essai.

Statistiques	Analyseur Picarro	Micro-capteur Atmotrack
Taux de fonctionnement (%)	85	92
Q1 (en µg/m³)	2.4	3.1
Moyenne (en µg/m³)	**3.6**	**7.0**
Médiane (en µg/m³)	3.3	5.3
Q3 (en µg/m³)	4.5	9.6
Max (en µg/m³)	15.5	24.6

Tableau 3 : Statistiques des données journalières en NH_3 du 22/09/22 au 18/08/23.

Les concentrations obtenues avec le micro-capteur Atmotrack sont supérieures à celles du Picarro : écart entre les médianes de +62% soit + 2 µg/m³ sur l'ensemble de la période.

L'écart entre les deux appareils n'est pas constant sur la gamme de mesure. En effet, il est de 0.8 µg/m³ pour le 1er quartile et de 5.1 µg/m³ pour le 3ème quartile. La surestimation du micro-capteur est donc plus importante pour les concentrations élevées.

Le graphique ci-dessous permet de comparer les deux jeux de données. Il n'y a pas de corrélation entre ces données ($R^2<1$).

Une mauvaise corrélation signifie que les jeux de données ne sont pas synchrones. Dans ce cas, aucune correction des données n'est envisageable (application d'un offset par exemple).

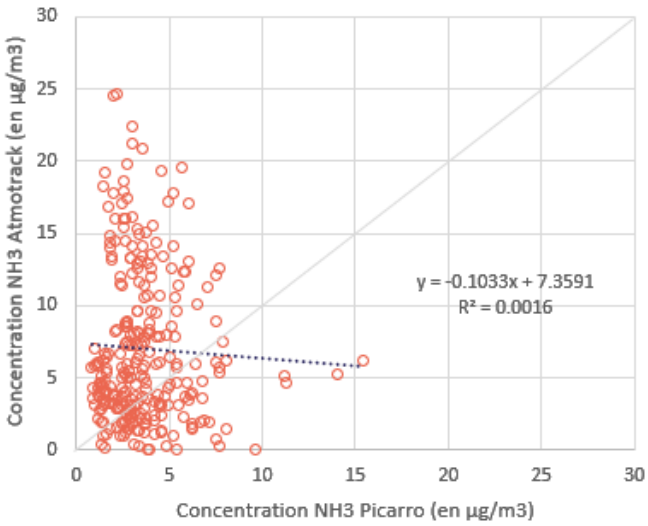

Figure 4 : Corrélation des concentrations NH_3 (données journalières du 22/09/22 au 18/08/23)

Le graphique ci-après présente l'évolution des données journalières sur la période.

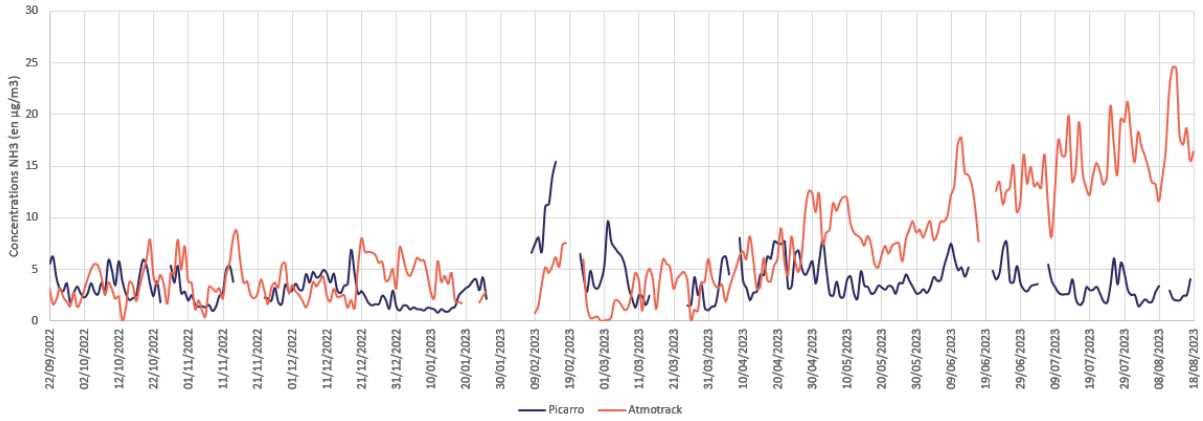

Figure 5 : Evolution des données journalières en NH_3 du 22/09/22 au 18/08/23

Les données sont relativement proches sur la première partie de l'essai (jusqu'à fin avril 2023). En revanche à partir de cette date, on note un décrochage inexpliqué des données de l'atmotrack.

Zoom sur la période du 22/09/22 au 30/04/23

Un traitement complémentaire des données a été réalisé sur la période du 22/09/22 au 30/04/23 soit avant le décrochage du micro-capteur.

L'écart entre les valeurs médianes est plus faible : surestimation du microcapteur de +21% soit +0.6 µg/m³ (à partir des données journalières).

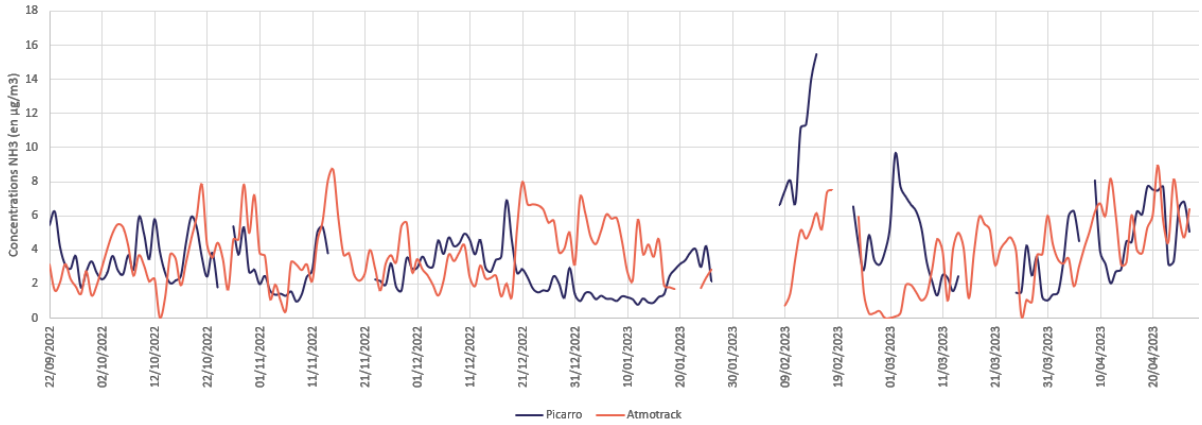

Figure 6 : Evolution des données journalières en NH_3 du 22/09/22 au 30/04/23 (Zoom)

La corrélation des jeux de données reste insatisfaisante ($R^2<1$).

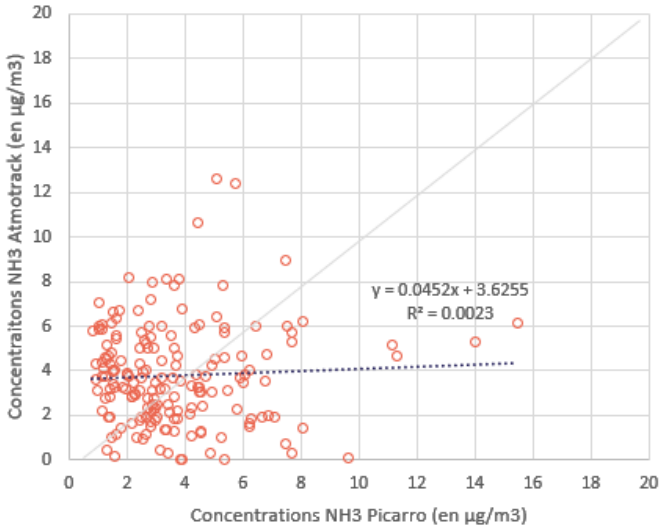

Figure 7 : Corrélation des concentrations NH_3 (données journalières du 22/09/22 au 30/04/23)

Synthèse intercomparaison analyseur Picarro et microcapteur Atmotrack

Le test est prévu sur une durée d'un an. A ce stade, les données des 11 premiers mois ont été exploitées.

La fiabilité de l'appareil est satisfaisante (peu de perte de données sur les 11 mois de mesure).

La justesse de l'atmotrack a été testé en le comparant avec l'analyseur Picarro, retenu comme référence. Les résultats sont peu satisfaisants. Les données ne sont pas corrélées entre elles (r^2 très faible). Le micro-capteur Atmotrack surestime les concentrations d'ammoniac de l'ordre de +60% soit +2 µg/m³. L'écart entre les données des deux appareils semblent augmenter avec les niveaux de concentrations.

Un décrochage du micro-capteur a été observé à partir de début mai 2023 environ. Si on extrait le jeu de données avant ce décrochage, la surestimation du microcapteur passe à +20% (+0.6 µg/m³) ce qui est plutôt satisfaisant. En revanche, la corrélation sur cette même période reste nulle.

Au regard de ces résultats, les données de ce microcapteur Atmotrack ne doivent pas être considérées en valeur absolue.

La comparaison relative de données de ce type d'appareil pourrait être intéressante pour comparer des environnements différents par exemple, à conditions que la reproductibilité des appareils soit satisfaisante ce qui n'a pas été testée dans le cadre de cet essai.

Financeurs du projet

Le projet ABAA est lauréat du programme LIFE de l'Union Européenne et a le soutien financier de la région Bretagne.

Le PRDA de Bretagne apporte son soutien à la Chambre régionale d'Agriculture et le Réseau Mixte Technologique Bouclage a labellisé le projet ABAA.

Pour plus d'informations sur le rapport ou le projet :

Lifeabaa2021@airbreizh.asso.fr

https://lifeabaa2021.eu