

17.1 Procédure pour générer une concentration choisie d'ammoniac et la mesurer par barbotage (*Guidelines to generate a predefined ammonia concentration and measure it with acid bubbling*)

17.1.1 Introduction (*Introduction*)

17.1.1.1 Objectif (*Objective*)

La technique suivante a été développée dans le but de contrôler la précision de techniques de mesures de concentration en NH₃ utilisées au sein de bâtiments d'élevage au moyen d'un dispositif assez simple.

L'ammoniac étant un gaz très réactif et très instable, il est probable que les laboratoires ordinaires auront quelques difficultés à disposer aisément d'une installation délivrant un mélange de gaz étalon fiable. En outre, les capteurs indiquant les concentrations en ammoniac peuvent dériver ou être calibré en dehors de la gamme d'observation. Dans ces deux cas, le signal sera biaisé.

Ce dispositif peut être utilisé pour vérifier le signal d'un capteur ou bien pour comparer deux capteurs différents.

The following technique was developed with the aim of controlling the precision of measurement techniques of NH₃ concentration used within animal housings by means of a rather simple device.

The ammonia being a very reactive and very unstable gas, it is probable that the ordinary laboratories will have some difficulties to maintain an installation easily delivering a mixture of gas from reliable standards. Moreover, the sensors indicating the ammonia concentrations can derive or be calibrated apart from the range of observation. In these two cases, the signal will be biased.

This device can be used to check the signal of a sensor or to compare two different sensors.

17.1.1.2 Domaine d'application (*Scope*)

Cette procédure s'applique aux gaz pour lesquels on peut calculer avec précision les équilibres liquide-gaz.

Cette procédure proposée ici pour le contrôle des appareillages peut également être mise en œuvre pour mesurer la teneur en ammoniac sur un site d'élevage. Cependant, pour les mesures habituelles par barbotage, on place une grande quantité d'acide, on laisse le barbotage durant la période d'observation (quelques minutes à quelques jours) en relevant le volume d'air, puis on dose la quantité d'ammoniac retenue dans la solution acide.

This procedure applies to the gases for which one can calculate with accuracy the equilibriums between liquid and gas.

This procedure, suggested here for checking equipments, can also be implemented to measure ammonia concentration in air on a farm. However, for usual measurements by bubbling, a great quantity of acid solution is placed for bubbling during the period of observation (a few minutes to a few days) and recording volume of air that passes through the solution, then the quantity of ammonia retained in the acid solution is measured.

17.1.1.3 Principes (*Principles*)

Dans un récipient de capacité et dimensions connues, on introduit de manière homogène une quantité mesurée d'un liquide contenant de

A known quantity of a liquid containing ammonia in solution is introduced in a homogeneous way in a container of known capacity and dimensions,

l'ammoniac en solution, à un pH et une température donnés, de façon à laisser un volume d'air connu au-dessus de la surface de liquide. Après fermeture du récipient et vérification de son étanchéité, l'espace libre au-dessus de la surface est ventilé de manière contrôlée et continue pendant toute la durée de l'essai. La quantité d'ammoniac contenu dans l'air sortant du récipient est mesurée en faisant passer cet air pour partie sur le capteur à contrôler, pour partie dans une solution d'acide sulfurique de titre et volume connus en présence d'un indicateur acido-basique (méthyl orange). Le temps nécessaire à la neutralisation de l'acide sulfurique est chronométré ou le volume d'air ayant neutralisé l'acide est mesuré.

Connaissant la surface d'échange, le débit d'aération, la normalité et le volume de l'acide sulfurique utilisé ainsi que le délai pour la neutralisation, on peut calculer la concentration en ammoniac de l'air sortant du récipient ainsi que l'émission de l'ammoniac au niveau de la surface du liquide. La concentration peut être exprimée en ppmv/v (ml/m^3) ou en ppmp/v (mg/m^3). L'émission sera exprimée en mg de NH_3 /heure/ m^2 .

with observed values of pH and a temperature, in order to leave a known volume of air above the surface of solution. After closing the container and checking its sealing, the free space above surface is ventilated in a controlled way and continuously during all the duration of the test. The quantity of ammonia contained in the air coming out of the container is measured by passing on the sensor to be checked, and, in a sulphuric acid solution of known concentration and volume, then characterized in the presence of an acido-basic indicator (orange methyl). The time necessary for the neutralization of the sulphuric acid is measured or the volume of air having neutralized the acid is measured.

Knowing the emitting surface, the flow of ventilation, the normality and the volume of the sulphuric acid used as well as the time for neutralization, one can calculate the ammonia concentration in the air coming from the container as well as the emission of ammonia from the surface of the liquid. The concentration can be expressed in ppmv/v (ml/m^3) or ppmp/v (mg/m^3). The emission will be expressed in mg NH_3 /hour/ m^2 .

17.1.2 Caractérisation des valeurs à contrôler (*Identification of values that have to be checked*)

On note :

- les appareils à contrôler,
- les gammes de concentration à contrôler,
- les durées d'observation à effectuer et le nombre de valeurs d'une même configuration à enregistrer.

Records include:

- *equipments to be controlled,*
- *ranges of concentration to be controlled,*
- *durations of observation to be carried out and number of values of the same configuration to be recorded.*

17.1.3 Appareillage (*equipment*)

Matériel (Figure 1) :

- Circuit d'air comprimé ou pompe à débit contrôlé;
- Mano détendeur réglable entre 0 et 5 bars ;
- Vanne d'arrêt ;
- Distributeur manifold pour raccordements à plusieurs récipients;
- Débitmètre type rotamètre ou capillaire, avec vanne de réglage à pointeau,

Material (Figure 1):

- *Circuit of compressed air or pump with controlled flow;*
- *Adjustable pressure reducer between 0 and 5 bars;*
- *Stopping Valve;*
- *Manifold for connections with several containers;*
- *Standard Flowmeter rotameter or capillary, with control valve,*

- échelle de réglage 0 à 1 l/min ou 0 à 10 l/min ;
- Réacteur de forme cylindrique (bidon en polypropylène de 35 litres ou tonneau en polypropylène de 80 litres avec fermeture étanche sous une pression d'environ 0.05bar ;
- Tubes en pvc souple diamètre intérieur 3 mm et 5 mm ;
- Raccords pour ces tubes : raccords droits et raccords « T » ;
- Tubes à essai : capacité 50ml, diamètre 20 à 22 mm ;
- Pipettes jaugée deux traits 1, 2, 5 et 10 ml ;
- Ballons jaugés, éprouvettes graduées et balance de laboratoire ;
- Bouteille, pieds de chimie, pinces, noix d'assemblages, bouchons, etc.
- Appareil(s) à contrôler.

- scale of adjustment from 0 to 1 l/min or 0 to 10 l/min;
- Cylindrical container (polypropylene can of 35 liters or polypropylene barrel of 80 liters with closing seals tight under a pressure of approximately 0.05bar;
- Flexible PVC Tubes diameter inside 3 mm and 5 mm;
- Connections for these tubes: normal connections and connections "T";
- Sample Tubes: capacity 50ml, diameter 20 to 22 mm;
- Gauged Pipettes two graduations 1,2,5 and 10 ml;
- Graduated flasks, graduated test-tubes and laboratory balances;
- Bottle, feet, grips, nuts, stoppers, etc
- Equipment to be checked.

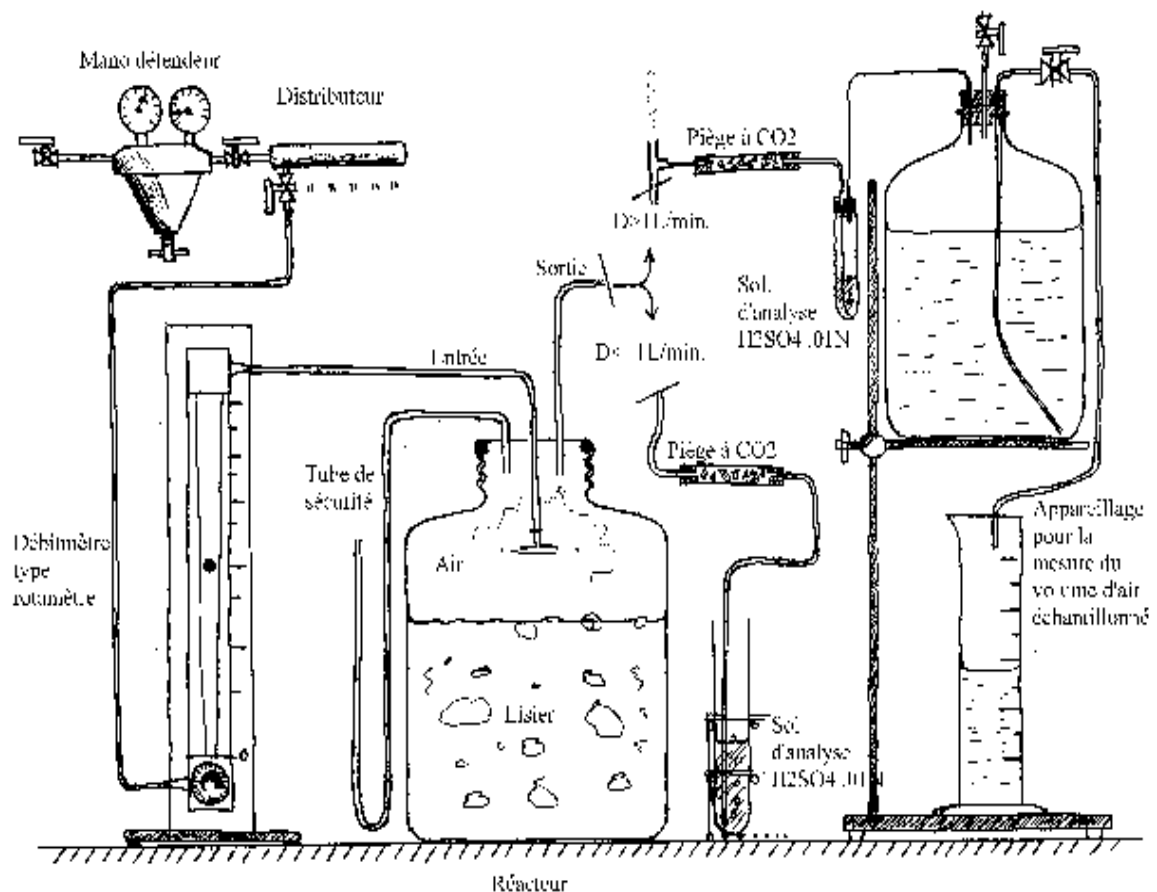


Figure 1. Installation de mesure pour une vérification robuste des concentrations et émissions d'ammoniac (measuring equipment for a robust control of ammonia concentration and emissions)

<p>Réactifs</p> <ul style="list-style-type: none"> - H₂SO₄ 0.1N dont le titre a été contrôlé, solutions diluées d'acide sulfurique 0,01 et 0,001N; - NaOH en pellets pour piège à CO₂ ; - Méthyl orange, solution diluée. <p>Deux options sont possibles selon le débit d'air utilisé (inférieur à 1 L/min ou supérieur).</p>	<p>Reagents:</p> <ul style="list-style-type: none"> - H₂SO₄ 0.1N whose title was controlled, diluted solutions of sulphuric acid 0,01 and 0,001N; - NaOH in pellets for trapping CO₂; - Orange Methyl, diluted solution. <p>Two options are possible according to the air flow used (lower than 1 L/min or higher).</p>
---	---

17.1.4 Génération d'une concentration définie d'NH₃ (Generation of a defined concentration of NH₃)

<p>Protocole</p> <p>Un volume suffisant de liquide contenant de l'ammoniac dans des conditions connues de température et de pH est préparé et homogénéisé. Une quantité identique, 20 à 50 litres selon la taille des récipients, est répartie uniformément dans différents réacteurs (bidons de 30 litres ou tonneaux de 80 litres). Le liquide doit être agité afin de maintenir à la fois son homogénéité et un mouvement relatif de l'air et du liquide d'au moins 1 m/s car la volatilisation ammoniacale diminue fortement si les fluides sont immobiles.</p> <p>Les réacteurs sont fermés et leur étanchéité est vérifiée. Pour cela, on ferme la sortie de l'air et on ouvre l'arrivée jusqu'à atteindre une hauteur manométrique d'environ 200 mm de colonne d'eau que l'on contrôle avec le tube de sûreté. On ferme l'arrivée et après 5 minutes on contrôle à nouveau la hauteur manométrique ; la diminution de hauteur ne doit pas dépasser 50 mm, sinon il convient de vérifier la fermeture et les raccords des tubes.</p> <p>Les réacteurs sont ensuite placés dans une enceinte calorifugée afin d'éviter les trop grandes variations de température. L'aération est mise en service et elle est réglée au moyen des vannes à pointeaux des débitmètres. Le débit est adapté en fonction du volume à ventiler. Avant de commencer les mesures, on interpose un tube de 10 cm de longueur et 8 mm de diamètre intérieur</p>	<p>Protocol</p> <p>A sufficient volume of liquid containing ammonia under known conditions of temperature and pH is prepared and homogenized. An identical quantity, 20 to 50 liters according to the size of the containers, is distributed uniformly in various engines (cans of 30 liters or barrels of 80 liters). The liquid must be agitated in order to maintain at the same time its homogeneity and a relative movement of the air and liquid from at least 1 m/s because ammoniacal volatilization strongly decreases if the fluids are motionless.</p> <p>The containers are closed and their sealing is checked. For that, the exit of the air is closed and the arrival is opened until reaching a total pression of approximately 200 mm of water height that is controlled with the security tube. The arrival is closed after 5 minutes, the pressure is closed again; the pressure drop should not exceed 50 mm water height, on the contrary it is advisable to check the tightness and the connections of the tubes.</p> <p>The containers are then placed in an insulated enclosure in order to avoid the too great temperature variations. Ventilation is started and it is regulated by means of the controlled valves of the flowmeters. The flow is adapted according to volume to be ventilated. Before beginning measurements, a tube of 10 cm length and 8 mms in diameter inside containing some NaOH pellets</p>
---	--

dans lequel on a placé quelques pellets de NaOH pour piéger le CO₂ présent dans l'air. En effet, on a remarqué que lorsque du CO₂ est présent en grande quantité il interfère avec la neutralisation de l'ammoniac. Lorsque toute l'installation est réglée on commence les mesures.

Calcul de la concentration en NH₃ dans l'air et de la perte totale d'NH₃ de la solution sur la durée expérimentale

(cf. feuille excel)

to trap the CO₂ is placed in the air going out the container. Indeed, it was noticed that when CO₂ is present in great quantity it interferes with the neutralization of ammonia. When all the installation is checked measurements can begin.

Calculation of the NH₃ concentration in the air and of NH₃ the total loss of the solution over the experimental duration

(see Excel sheet)

17.1.5 Contrôle de la concentration d'NH₃ dans l'air (Control of the concentration of NH₃ in air)

Protocole

Après avoir interposé un tube de 10 cm de longueur et 8 mm de diamètre intérieur dans lequel on a placé quelques pellets de NaOH pour piéger le CO₂ présent dans l'air, on dirige l'air sortant du piège à CO₂ vers une solution acide permettant de piéger puis de doser la quantité d'NH₃ sortie du réacteur contenant la solution ammoniacale (Figure ci-dessus).

Débit d'aération inférieur à 1 L/minute

- 1 ml d'une solution H₂SO₄ 0,1N est placé dans un tube à essai de 50 ml et de 20 -22 mm de diamètre.
- 1 goutte de solution diluée de méthyl orange est ajoutée ;
- On ajoute de l'eau pour que la hauteur de la solution dans le tube soit d'environ 5 cm ;
- On plonge l'extrémité du tube de sortie de l'aération du réacteur dans la solution acide jusqu'au fond du tube et on enclenche le chronomètre.
- Dès que l'indicateur a viré du rouge au jaune on arrête le chronomètre et l'on note le temps qui a été nécessaire pour la neutralisation de l'acide (pH supérieur à 4,5)
- On continue à lire les valeurs observées par l'appareil à vérifier, si l'observation dure longtemps, il convient de répéter le dosage (chronométrage du temps de neutralisation) en

Protocol

After having interposed a tube of 10 cm length and 8 mms in diameter inside containing some NaOH pellets to trap the CO₂ present in the air, the air coming out the tube is directed to an acid solution allowing to trap and then to analyze the quantity of NH₃ coming out of the container containing the ammoniacal solution (Figure above).

Flow of ventilation lower than 1 L/minute

- *1 ml of a solution H₂SO₄ 0,1N is placed in a test tube of 50 ml and 20.-22 mms diameter.*
- *1 drop of diluted orange methyl solution is added;*
- *Water is added so that the height of the solution in the tube is of approximately 5 cm;*
- *the end of the air tube resulting from the ventilation of the container is plunged in the acid solution until the bottom of the tube and one starts the stop watch.*
- *As soon as the coloured indicator changes from red to yellow the stop watch is stopped and the time which was necessary for the neutralization of acid is recorded (pH higher than 4,5)*
- *the actual values given by the equipment to check are also recorded, if the observation lasts a long time, it is advisable to repeat the dosing of ammonia (recording the time of neutralization) at*

fin d'enregistrement pour vérifier que les conditions d'émission dans le réservoir n'ont pas bougé.

Si le temps nécessaire à la neutralisation de l'acide devient excessif, plus de 20 minutes par exemple, on peut diminuer la concentration ou le volume de la solution d'acide sulfurique placée dans le tube à essai.

Débit d'aération supérieur à 1 L/minute

Lorsque l'on veut travailler avec des débits d'aération plus importants, on ne peut plus faire barboter la sortie de l'air directement dans la solution acide car le passage de l'air serait trop rapide et la neutralisation de l'ammoniac risquerait d'être incomplète. De plus, le flux d'air risquerait d'entraîner une partie de la solution acide, ce qui fausserait les résultats.

Au moyen d'un raccord « T » placé sur l'extrémité du tube de sortie du réacteur (cf. Figure) et au moyen d'une pompe ou d'un système d'aspiration contrôlé, on prélève une partie du flux sur lequel on mesure la concentration en ammoniac. Le volume d'air nécessaire à la neutralisation de la quantité connue d'acide sulfurique, noté V' , est mesuré par débordement de l'eau contenue dans un récipient placé après le tube à essai (cf. Figure).

On note les valeurs observées par l'appareil à vérifier.

the end of the ventilation to check that the conditions of emission in the tank did not change.

If the time necessary for neutralization of the acid solution becomes excessive, over 20 minutes for example, the concentration or the volume of the sulphuric acid solution placed in the test tube can be decreased.

Flow of ventilation higher than 1 L/minute

To work with higher flows of ventilation, bubbling the exit of the air directly in the acid solution becomes difficult because the passage of the air would be too fast and the neutralization of ammonia would be likely to be incomplete. Moreover, the fluxes of air would be likely to remove a part of the acid solution, which would bias the results.

Using a connection "T" placed on the end of the tube used for air output from the container (cf Figure) and by means of a pump or of a system of controlled aspiration, only a part of the fluxes is used for the measurement of the ammonia concentration. The volume of air necessary for the neutralization of the known quantity of sulphuric acid, noted V' , is measured by overflow of the water contained in a container placed after the test tube (cf Figure).

One notes the actual values by equipment to check.

17.1.6 Calculs (Calculations)

Calcul pour le débit d'aération inférieur à 1 L/minute

Le temps nécessaire pour le virage de l'indicateur (t), multiplié par le débit d'aération (D), donne le volume d'air (V), qui contient la quantité équivalente d'ammoniac nécessaire à la neutralisation de la quantité d'acide $\text{eqNH}_3 = \text{eqH}_2\text{SO}_4$, cette dernière étant connue.

$$V = d.t \quad (1)$$

$$\text{eq}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \text{Vol}_{\text{H}_2\text{SO}_4} . \text{tit}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (2)$$

Calculation for the flow of ventilation lower than 1 L/minute

The time necessary for the changing the coloured indicator (T), multiplied by the flow of ventilation (D), gives the volume of air (V), which contains the equivalent quantity of ammonia necessary to the neutralization of the quantity of acid $\text{eqNH}_3 = \text{eqH}_2\text{SO}_4$, the latter being known.

$$V = d.t \quad (1)$$

$$\text{eq}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \text{Vol}_{\text{H}_2\text{SO}_4} . \text{tit}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (2)$$

avec

t : minute ;
D : litre/minute ;
V : litre;
eqNH₃ : mole, 1 eq_{NH₃} = 17 g NH₃ ou 22,4 litres;
eq_{H₂SO₄} : mole, 1 eq_{H₂SO₄} = 49 g H₂SO₄ ;
Vol_{H₂SO₄} : litre;
tit_{H₂SO₄} : eq_{H₂SO₄}/litre.

La quantité d'ammoniac nécessaire à la neutralisation sera :

$$Q_{NH_3} = Vol_{H_2SO_4} \cdot tit_{H_2SO_4} \cdot 17 \text{ g/eq} \cdot 1000 \text{ (mg)}$$
$$V_{NH_3} = Vol_{H_2SO_4} \cdot Tit_{H_2SO_4} \cdot 22,4 \text{ l/eq} \cdot 1000 \text{ (ml)}$$

La concentration en ammoniac dans l'air sortant du réacteur sera donc égale à cette quantité divisée par le volume d'air ayant barboté dans la solution acide :

$$c_{NH_3}(p/v) = Q_{NH_3} / V \cdot 1000 \text{ (ppmp/v: mg/m}^3\text{)} \quad (5)$$
$$c_{NH_3}(v/v) = V_{NH_3} / V \cdot 1000 \text{ (ppmv/v: ml/m}^3\text{)} \quad (6)$$

L'émission de l'ammoniac par le liquide contenant de l'ammoniac est exprimée par unité de temps et de surface :

$$\varepsilon \text{ en mgNH}_3\text{/heure/m}^2$$
$$\varepsilon = Q_{NH_3} / t / S \cdot 60. \quad (7)$$

Ou encore en combinant les relations (3) et (7)

$$\varepsilon = 1,02 \cdot 10^6 \times Vol_{H_2SO_4} \cdot tit_{H_2SO_4} / t / S \quad (8)$$

avec $1,02 \cdot 10^6 = 17 \times 1000 \cdot 60$

S = surface du liquide en m².

Débit d'aération supérieur à 1 l/minute

En appliquant les relations (3) et (5) on peut ainsi connaître la concentration en ammoniac dans l'air prélevé tout en sachant que V' et Q' _{NH₃} concerne ici uniquement le volume de l'air prélevé dans le flux sortant du réacteur et la quantité d'ammoniac contenue dans ce volume avec comme condition essentielle que V' < V

with

t: minute;
D: liter/minute;
V: liter;
eqNH₃: mole, 1 eq_{NH₃} = 17 g NH₃ or 22,4 liters;
eq_{H₂SO₄}: mole, 1 eq_{H₂SO₄} = 49 g H₂SO₄;
Vol_{H₂SO₄}: liter;
tit_{H₂SO₄}: eq_{H₂SO₄}/liter.

The quantity of ammonia necessary to neutralize will be:

$$Q_{NH_3} = Vol_{H_2SO_4} \cdot tit_{H_2SO_4} \cdot 17 \text{ g/eq} \cdot 1000 \text{ (mg)}$$
$$V_{NH_3} = Vol_{H_2SO_4} \cdot Tit_{H_2SO_4} \cdot 22,4 \text{ l/eq} \cdot 1000 \text{ (ml)}$$

The ammonia concentration in the air coming from the container will be thus equal to this quantity divided by the volume of air having bubbled in the acid solution:

$$c_{NH_3}(p/v) = Q_{NH_3} / V \cdot 1000 \text{ (ppmp/v: mg/m}^3\text{)} \quad (5)$$
$$c_{NH_3}(v/v) = V_{NH_3} / V \cdot 1000 \text{ (ppmv/v: ml/m}^3\text{)} \quad (6)$$

The emission of ammonia by the liquid containing ammonia solution is expressed per unit of time and surface:

$$\varepsilon \text{ in mgNH}_3\text{/heure/m}^2$$
$$\varepsilon = Q_{NH_3} / t / S \cdot 60. \quad (7)$$

Or by combining the relations (3) and (7)

$$\varepsilon = 1,02 \cdot 10^6 \times Vol_{H_2SO_4} \cdot tit_{H_2SO_4} / t / S \quad (8)$$

with $1,02 \cdot 10^6 = 17 \times 1000 \cdot 60$

S = surface of the liquid in m².

Flow of ventilation higher than 1 l/minute

By applying the relations (3) and (5) the ammonia concentration in the air can be known while knowing that V' and Q' _{NH₃} relate only to the volume of the air sampled in the fluxes coming from the container and to the quantity of ammonia contained in this volume with the essential condition that V' < V

$Q'_{NH_3} = Vol_{H_2SO_4} \cdot tit_{H_2SO_4} \cdot 17gr/eq \times 1000 \text{ et (9)}$ $c_{NH_3}(p/v) = Q'_{NH_3} / V' \cdot 1000. \quad (10)$ <p>Connaissant la concentration pondérale en ammoniac on peut alors calculer l'émission de NH_3 à partir du réservoir.</p> $\varepsilon = c_{NH_3}(p/v) \cdot D / S \cdot 60 \quad (11)$	$Q'_{NH_3} = Vol_{H_2SO_4} \cdot tit_{H_2SO_4} \cdot 17gr/eq \times 1000 \text{ and (9)}$ $c_{NH_3}(p/v) = Q'_{NH_3}/V' \cdot 1000. \quad (10)$ <p><i>Knowing the ponderal ammonia concentration one can then calculate the NH_3 emission coming from the tank.</i></p> $\varepsilon = c_{NH_3}(p/v) \cdot D/S \cdot 60 \quad (11)$
--	--

17.1.7 Contrôles et vérifications (*Control and checkout*)

<p>Blancs : on fait passer de l'air dans le circuit (sans solution ammoniacale) et on s'assure que le changement de couleur n'intervient pas.</p> <p>Répétabilité : on compare les mesures faites sur les différents réservoirs et on s'assure de leur homogénéité.</p> <p>Stabilité : on vérifie les températures et pH des solutions ammoniacales en début et fin d'expérimentation.</p>	<p><i>Blanks: fresh air should move in the circuit (without ammoniacal solution) and the absence of change in color should be checked.</i></p> <p><i>Repeatability: the measurements made on various tanks are compared and their homogeneity is checked.</i></p> <p><i>Stability: the temperatures and pH of the ammoniacal solutions in beginning and end of experimenation are checked.</i></p>
--	--