

# Éléments de connaissance et d'information sur les mesures d'H<sub>2</sub>S

Interférences à la mesure d'H<sub>2</sub>S

Remi FEUILLADE Atmo Nouvelle-Aquitaine



# Eléments de contexte sur les interférences à la mesure du H<sub>2</sub>S : mesures H<sub>2</sub>S / PTR MS (COVs dont DMS, ...)

- **Contexte :**

- Pas de chaîne d'étalonnage nationale comme pour les polluants réglementés
  - Réalisation d'une chaîne d'étalonnage avec des matériels de métrologie en interne à Atmo Nouvelle-Aquitaine raccordée à l'IMT Lille Douai, membre du LCSQA
  - Mesure du PTR-MS à partir du 08/07/2020 à Lacq et mesure de l'H<sub>2</sub>S en parallèle avec un analyseur automatique (API T101)
- ⇒ Sur les courbes, premier constat : évolutions proches du diméthyle sulfure (DMS) et de l'H<sub>2</sub>S. (DMS, composé soufré d'origine industrielle)

- **Action d'Atmo NA**

- Demande d'expertise auprès du LCSQA lors de l'étalonnage annuel de l'étalon de laboratoire en H<sub>2</sub>S
  - **essais menés à l'IMT Lille-Douai du 28 au 29/07/2020**



# Interférence DMS sur mesure H<sub>2</sub>S – essais IMT Lille Douai 28-29/07/2020

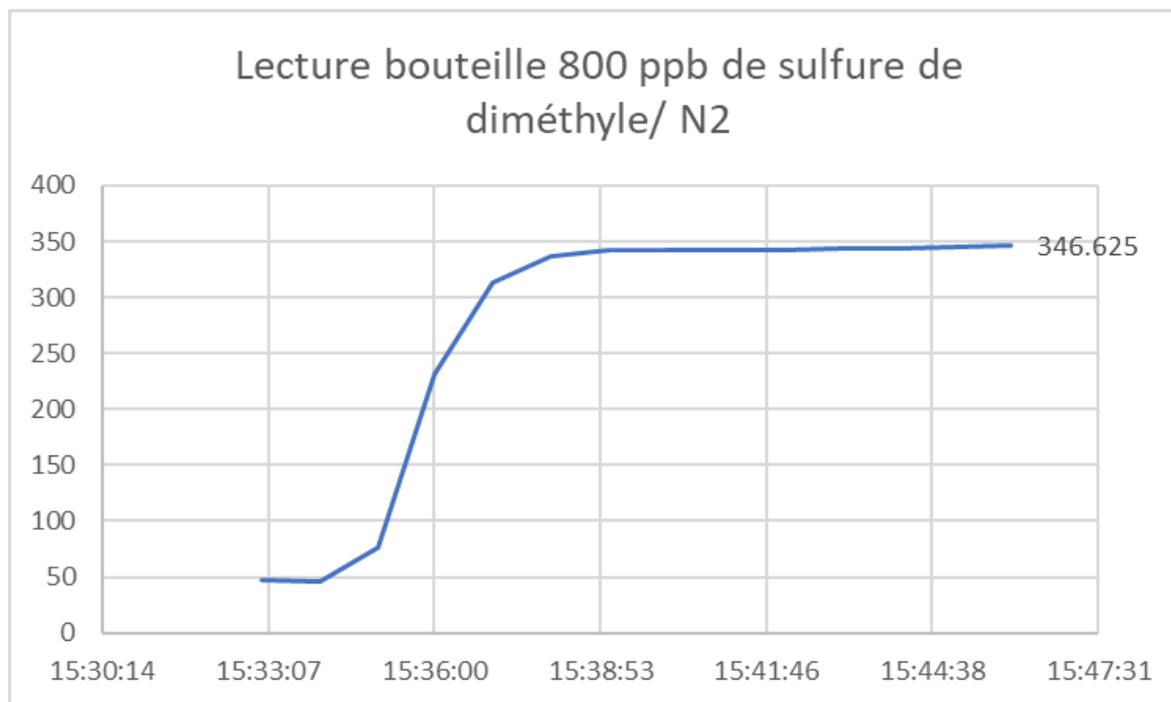
---

- **1 / Injection d'un mélange de 6 composés dont le DMS (méthyl mercaptan, éthyl mercaptan, isopropyl mercaptan, tert-butyl mercaptan, sulfure de diméthyle et di-éthyl sulfide dans l'azote à 1 ppm chacun) sur un analyseur T101**
- L'affichage de l'analyseur est monté à plus de 3 ppm en lecture de ce mélange.



# Interférence DMS sur mesure H<sub>2</sub>S – essais IMT Lille Douai 28-29/07/2020

- 2 / Injection d'un mélange de diméthyl sulfure seul dans l'azote à 800 ppb :
  - l'analyseur s'est stabilisé à la valeur de 346.6 ppb

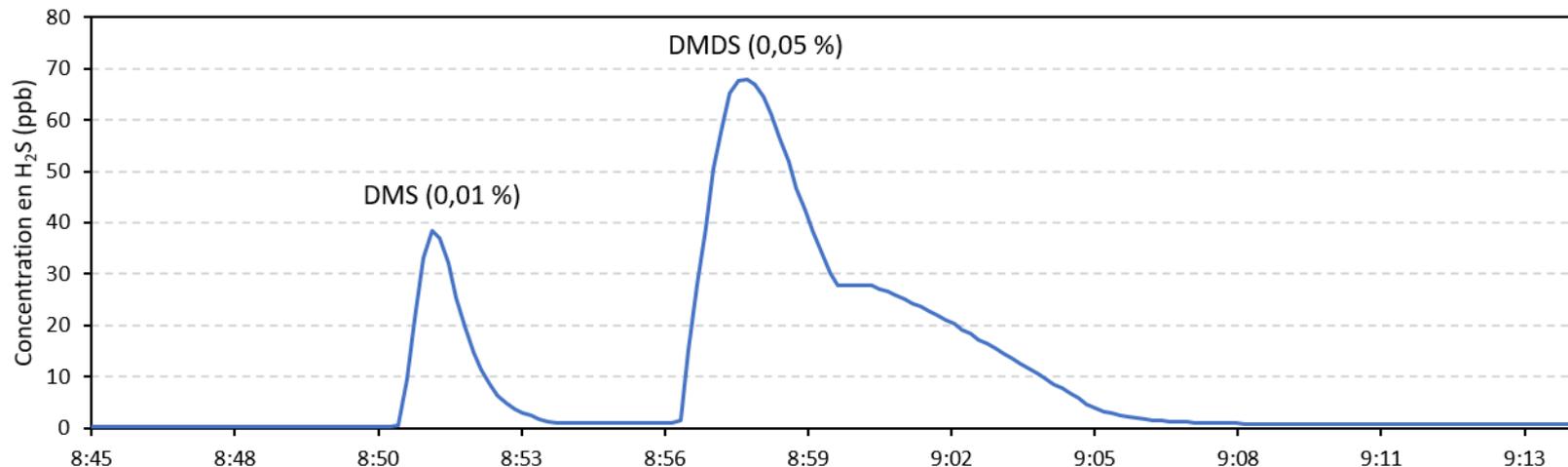




# Test avec les fioles odeur DMS et DMDS

Fioles d'odeur positionnées en entrée d'analyseur (DMDS 5 fois plus concentré que le DMS) pour reproduire le phénomène sur site

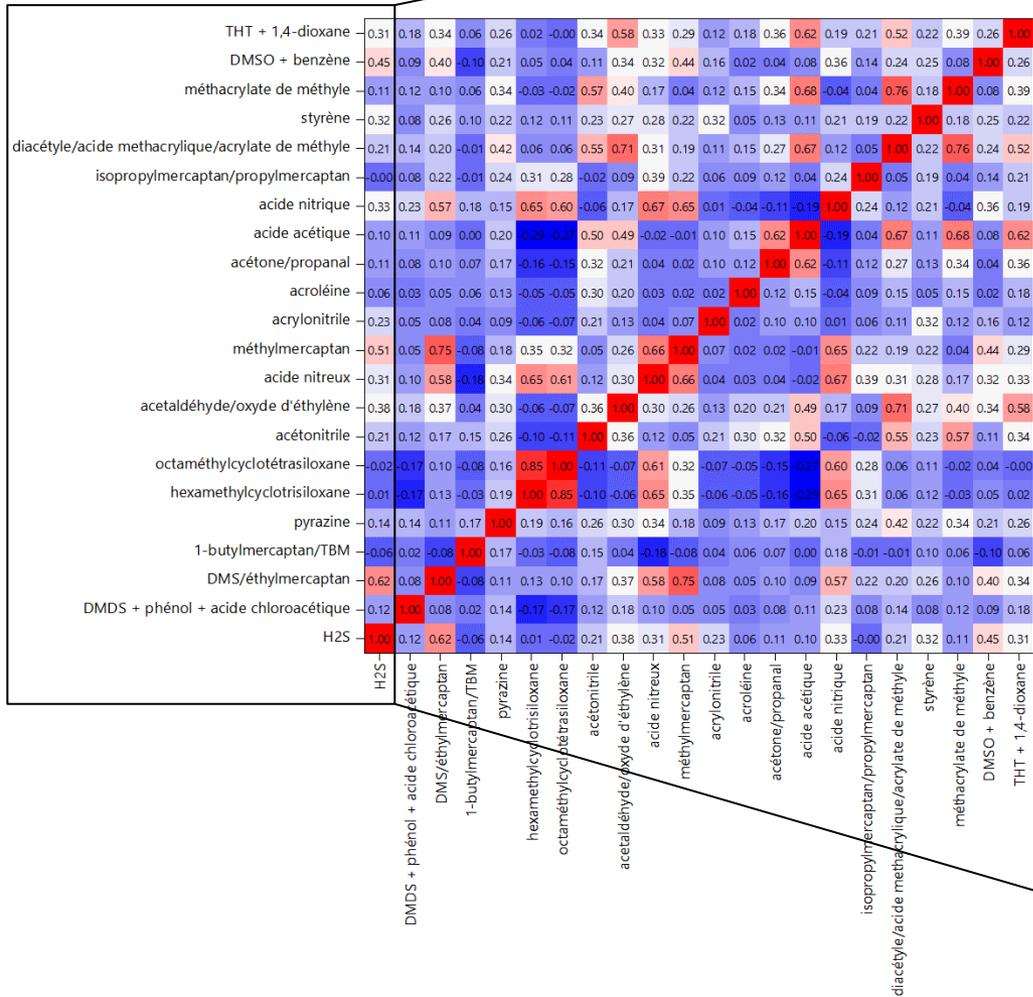
Test fioles odeur - 13/08/2020



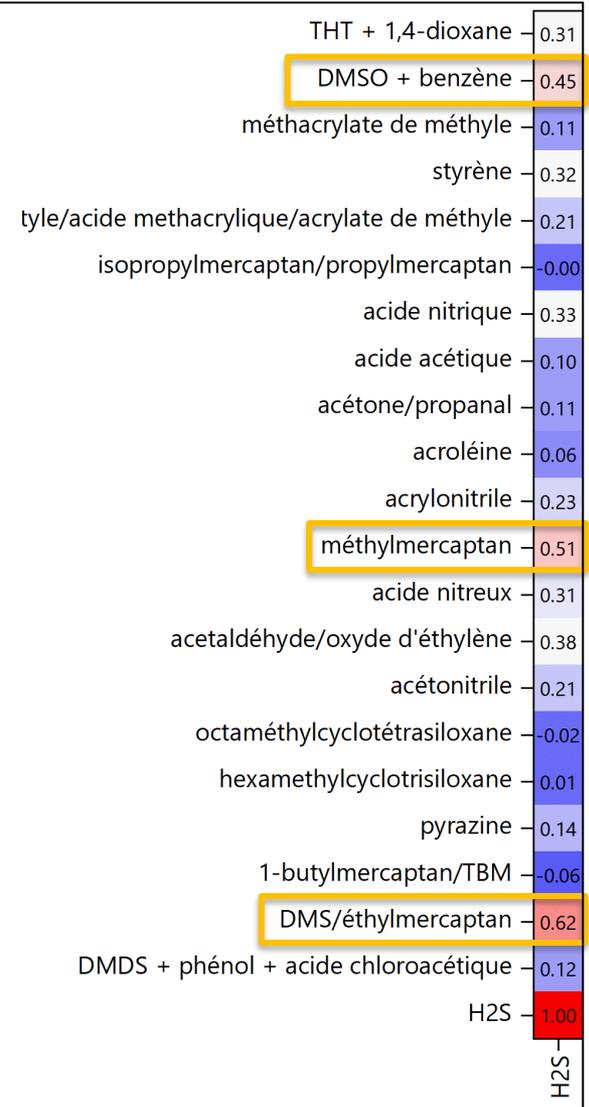
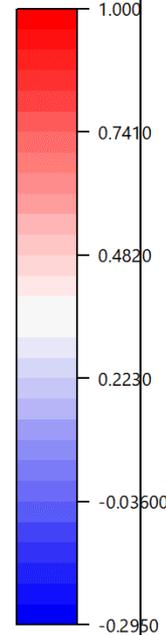
- Réaction confirmée



# Corrélations H<sub>2</sub>S/PTR-MS



Pearson

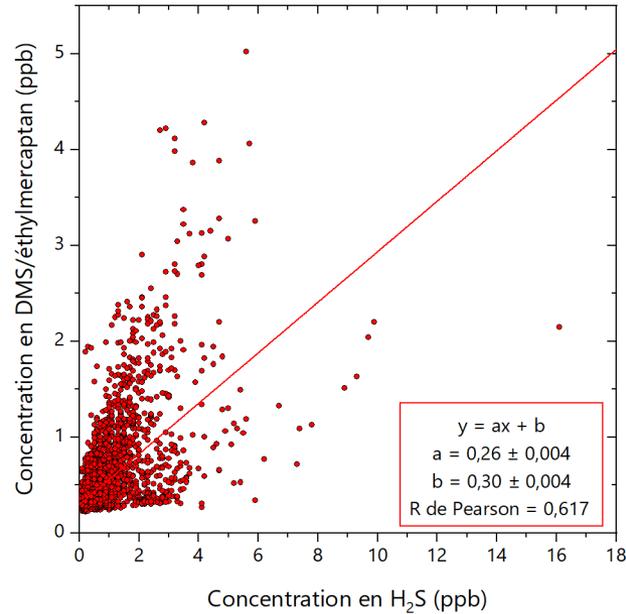




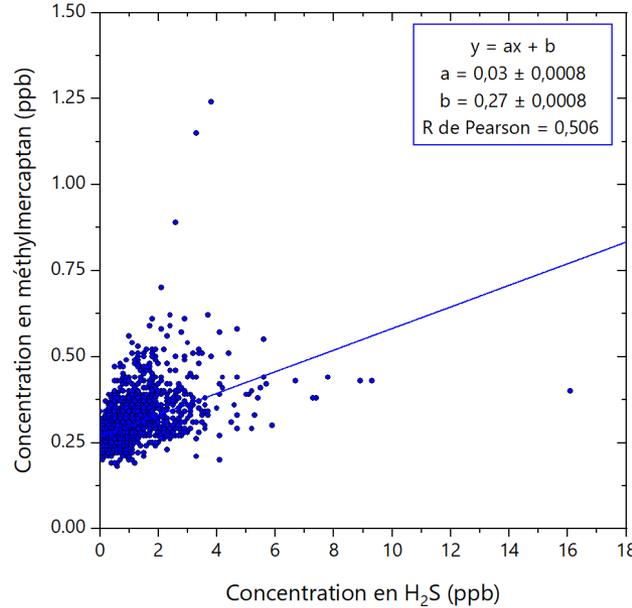
# Corrélations H<sub>2</sub>S/PTR-MS

du 15 août au 5 novembre

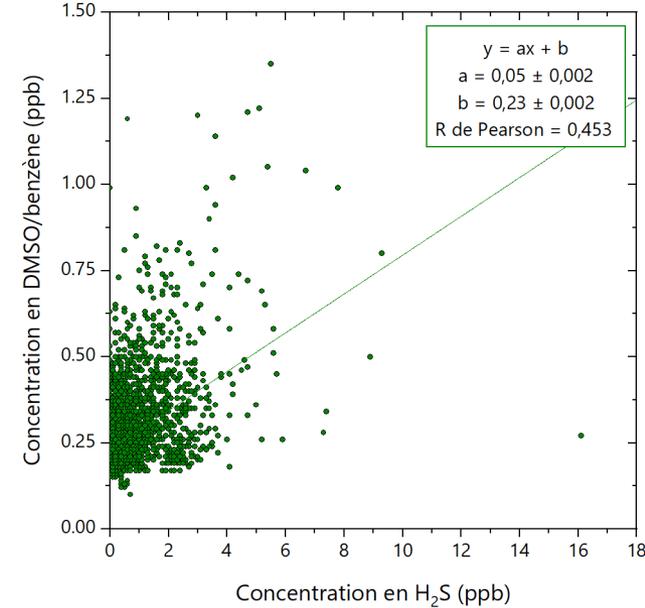
## DMS/éthylmercaptan



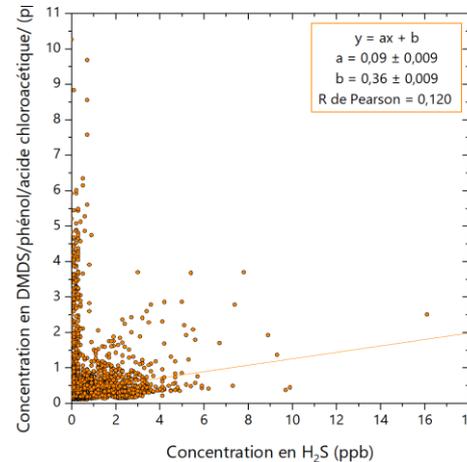
## méthylmercaptan



## DMSO/benzène



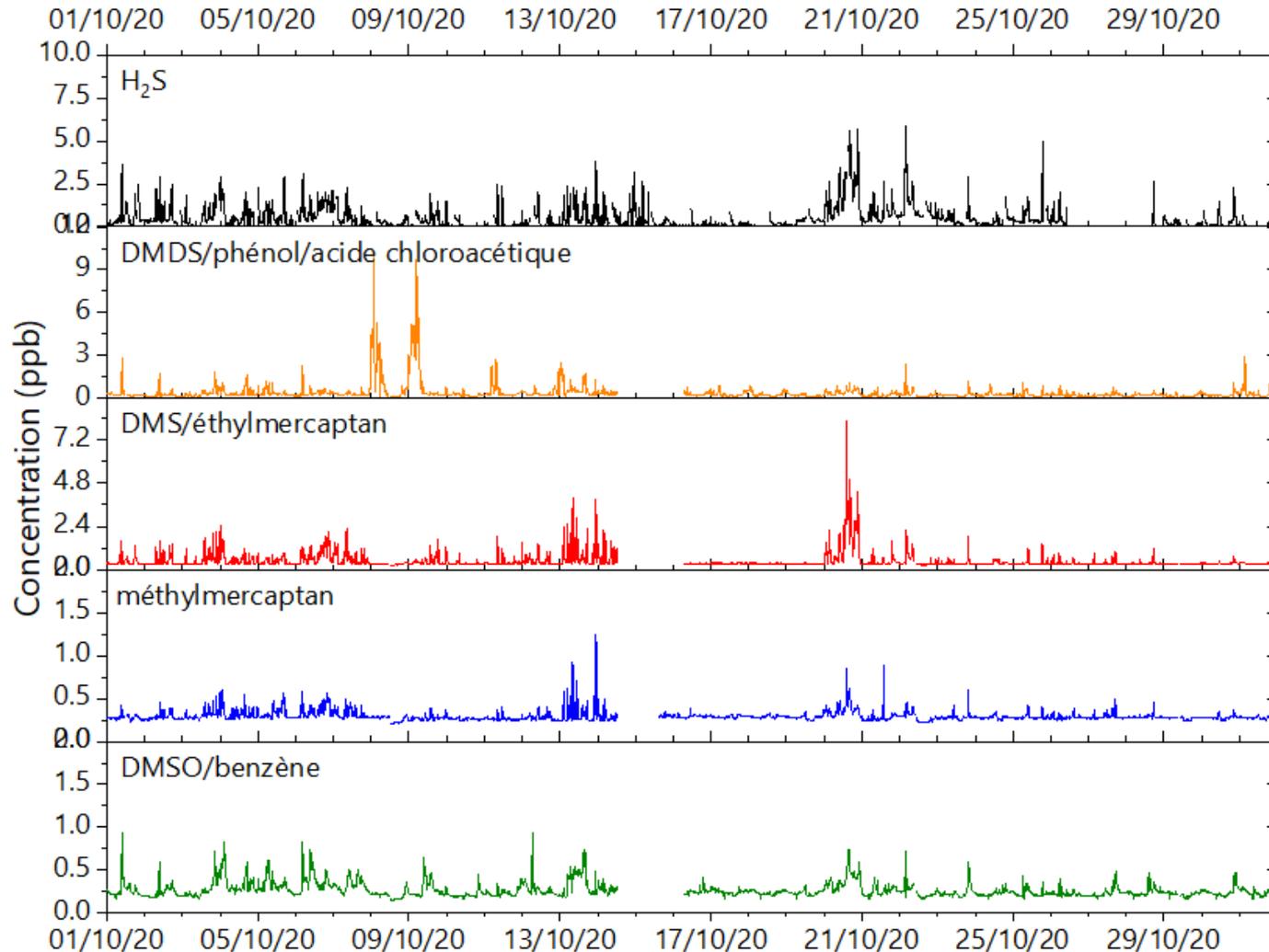
## DMDS/phénol/acide chloroacétique





# Evolutions temporelles

du 1<sup>er</sup> au 31 octobre



# Documentation fournisseur ADDAIR / API

=> Retour vers le fournisseur et transmission a posteriori du document :

**Environmental Technology – Verification Report**

**Teledyne-API Model 101 E Ambient H<sub>2</sub>S analyser (09/2005)**

- Pas d'interférence sur SO<sub>2</sub> aux COVs

Interférents possibles	Concentration interférents ppb	Effet en % sur matrice air zéro	Effet en % sur matrice H <sub>2</sub> S 100 ppb
Sulfur dioxide	100	0	0
Carbonyl sulfide	100	20	6
Carbon disulfide	100	6	9
Methyl mercaptan	100	33	33
Dimethyl sulfide	100	12	12
Hydrocarbon blend	500 (total)	0	0
Ammoniac	500	0	0



# Documentation fournisseur Envea

---

⇒ Retour vers le fournisseur :

**Intervention auprès d'Envea à plusieurs reprises pour connaître leur niveau d'expertise sur cette thématique**

**02/12/2020, 19/03/2021, 11/10/2021 : retour d'Envea**

**=> Pas d'éléments disponibles par le fabricant sur la sensibilité croisée aux COV soufrés sur l'analyseur AF22e**



# Conclusion

---

- Le PTR-MS a permis de mettre en avant l'impact du DMS/ethyl mercaptan sur la mesure de l'H<sub>2</sub>S
- Analyses qualitatives ( fioles odorantes) et quantitatives (IMT Douai) : DMS / DMDS, ...
- Interférents : molécules d'origine industrielle
- Mention des interférents sur document fournisseur : matériel Teledyne API modèle 101, rien du côté d'Envéa
- Les analyseurs d'H<sub>2</sub>S , avec le maximum de précautions métrologiques, **peuvent refléter les concentrations d'H<sub>2</sub>S et/ou de divers COV soufrés d'origine industrielle**



# Conclusion

---

- Mention sur le site internet

**AVERTISSEMENT** : En novembre 2020, des investigations ont montré que les **concentrations** en H<sub>2</sub>S pouvaient être dépendantes de la présence de **COV** (composés organiques volatils) soufrés. La présence d'interférences sur ces mesures a été observée suite à la confrontation des mesures d'H<sub>2</sub>S réalisées en continu par l'analyseur dédié de la station de Lacq avec les mesures de **COV** effectuées par un PTR-MS déployé dans le bassin de Lacq dans le cadre d'une étude exploratoire. Les **concentrations** en H<sub>2</sub>S peuvent donc refléter les **concentrations** d'**H<sub>2</sub>S** et de divers **COV** soufrés d'origine industrielle pas encore quantifiés à ce jour. D'autres investigations sont actuellement en cours.

- Suite à donner :
  - Pas de compléments d'information à attendre des fournisseurs, ou du niveau national (à court-moyen terme)
  - Il est proposé de maintenir la surveillance H<sub>2</sub>S avec les limites métrologiques des analyseurs