



Environnement
Canada

Environment
Canada

Service de la
protection de
l'environnement

Environmental
Protection
Service

Dosage de l'hydrogène sulfuré dans l'air ambiant

Méthode de référence normalisée



Rapport SPE 1/SRM/1
Juillet 1984

TD
182
R46
No. 1-
SRM-1

Rég. Québec Biblio. Env. Canada Library



38 002 887

ada



T0
182
246
No. 1-SRM-1

**DOSAGE DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ DANS L'AIR AMBIANT
MÉTHODE DE RÉFÉRENCE NORMALISÉE**

Direction des services techniques
Direction générale des programmes de protection de l'environnement
Service de protection de l'environnement
Environnement Canada

SPE 1/SRM/1
Juillet 1984

Publication distribuée
par le Service de la protection de l'environnement
Ministère de l'Environnement
Hull
K1A 1C8

Édition française
de *Standard Reference Method for Ambient Testing: Hydrogen Sulphide*
préparée par le Module d'édition française
Ministère de l'Environnement

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1984
N° de cat. En 49-3/1-1
ISBN 0-662-53189-2
IMPRIMERIE BEAUREGARD LIMITÉE

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES		IV
1	INTRODUCTION ET DOMAINE D'APPLICATION	1
2	ÉCHANTILLONNAGE DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ DANS L'AIR AMBIANT	2
2.1	Principes	2
2.2	Appareillage	2
2.3	Modes opératoires	2
3	DOSAGE DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ DANS L'AIR AMBIANT	4
3.1	Principes et applicabilité	4
3.2	Sensibilité	4
3.3	Reproductibilité	4
3.4	Interactions	4
3.5	Appareillage	4
3.6	Réactifs	5
3.7	Modes opératoires	5
3.8	Étalonnage du chromatographe en phase gazeuse	6
3.9	Préparation des mélanges gazeux d'hydrogène sulfuré suivant une méthode dynamique	7
3.10	Mode opératoire	8
3.11	Calculs	8
BIBLIOGRAPHIE		13

LISTE DES FIGURES

1	FEUILLE D'INSCRIPTION DES DONNÉES D'ÉCHANTILLONAGE POUR LE DOSAGE DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ	3
2	MATÉRIEL POUR L'ÉTALONNAGE	9
3	RÉPONSES DU CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE 10A10 À L'HYDROGÈNE SULFURÉ	10
4	RAPPORT D'ANALYSE D'ÉCHANTILLON	12

1 INTRODUCTION ET DOMAINE D'APPLICATION

La méthode d'échantillonnage et d'analyse présentée ici peut être employée pour mesurer des teneurs en hydrogène sulfuré dans l'air ambiant inférieures à $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sans addition préalable. Les tentatives de mesurer des teneurs inférieures à un milliardième (10^{-9} ou une partie par milliard) se sont heurtées à des difficultés d'étalonnage, en raison de l'instabilité des mélanges d'hydrogène sulfuré à des teneurs aussi faibles. Comme solution, la méthode décrite ci-après fait appel à un système rigoureusement réglé de mélange et de dilution des gaz de façon dynamique qui convient tant aux étalons primaires que secondaires. L'appareil de chromatographie en phase gazeuse, modèle 10A10, mis au point récemment par Photovac Inc., s'est révélé le seul appareil sur le marché, à l'heure actuelle, qui puisse déceler des teneurs très faibles en hydrogène sulfuré. Les équipements équivalents pourront être utilisés lorsqu'ils paraîtront sur le marché.

2 ÉCHANTILLONNAGE DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ DANS L'AIR AMBIANT

2.1 Principes

Les échantillons d'air peuvent être prélevés en utilisant une seringue étanche ou un dispositif à vanne et à boucle.

2.2 Appareillage

2.2.1 Seringue. Une seringue étanche, à joints en téflon dont les volumes varient entre 100 microlitres et 1 millilitre conviendra dans la plupart des cas.

2.2.2 Vanne et boucle d'échantillonnage. Doivent être en acier inoxydable et munies de joints en polymère inerte. On doit disposer de plusieurs boucles interchangeables pour des volumes entre 0,1 et 1 ml.

2.2.3 Pompe. Doit pouvoir faire passer l'échantillon dans la boucle d'échantillonnage. Une pompe portative à pile de type contrôleur individuel s'est révélée appropriée.

2.2.4 Baromètre. Doit pouvoir mesurer la pression atmosphérique à $\pm 0,35$ kPa près.

2.2.5 Indicateur de la température. Doit pouvoir mesurer la température à $\pm 0,3$ °C près dans la gamme des températures observées dans l'air ambiant.

2.3 Modes opératoires

Lorsque l'appareillage d'analyse se trouve sur les lieux d'échantillonnage, on peut utiliser la seringue ou la boucle d'échantillonnage.

2.3.1 Échantillonnage au moyen d'une seringue: À plusieurs reprises, remplir lentement la seringue d'air et la vider afin de chasser tout gaz étranger qui pourrait s'y trouver. Tirer ensuite le piston de la seringue jusqu'au volume requis et le bloquer à cette position, afin d'y maintenir l'échantillon.

2.3.2 Échantillonnage au moyen d'une boucle: Aspirer un échantillon d'air représentatif à travers la boucle à l'aide d'une petite pompe à vide. Laisser passer l'air pendant un temps suffisant pour assurer l'expulsion complète des gaz se trouvant dans la boucle et dans la ligne d'échantillonnage. Fermer la pompe. Attendre environ cinq secondes pour permettre la stabilisation de la boucle à la pression atmosphérique.

2.3.3 On trouvera à la figure 1 un exemple de présentation convenable pour l'enregistrement des données d'échantillonnage.

Emplacement: _____

Source: _____

Date et heures de prélèvement des échantillons: _____

Pression barométrique: _____ kPa

Température ambiante: _____ °C

FIGURE 1 FEUILLE D'INSCRIPTION DES DONNÉES D'ÉCHANTILLONNAGE
POUR LE DOSAGE DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ

3 DOSAGE DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ DANS L'AIR AMBIANT

3.1 Principes et applicabilité

Un échantillon d'air renfermant de l'hydrogène sulfuré est ordinairement analysé par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur à photo-ionisation dans l'ultraviolet sous vide. La méthode peut également être employée pour mesurer des teneurs très faibles en hydrogène sulfuré dans l'air ambiant.

3.2 Sensibilité

La limite de détection peut varier en fonction des caractéristiques du chromatographe, de la colonne de séparation et des paramètres de fonctionnement. Dans les conditions d'analyse décrites, des teneurs en hydrogène sulfuré inférieures à $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ peuvent être mesurées sans addition préalable.

3.3 Reproductibilité

Des injections successives d'hydrogène sulfuré et d'échantillons ont indiqué un coefficient de variation de 5 p. 100. Ce chiffre inclut non seulement la variance d'analyse, mais aussi les rendements de récupération des dispositifs d'échantillonnage.

3.4 Interactions

Dans la plupart des échantillons, il ne devrait pas y avoir d'interactions causées par l'anhydride sulfureux, le sulfure de carbone ou par d'autres composés du soufre complètement réduits quand on utilise la colonne de séparation chromatographique et les conditions de température indiquées. Si l'on a des raisons de croire qu'un autre composé est présent dans l'échantillon et qu'il produit un pic indissocié de celui de l'hydrogène sulfuré, une deuxième colonne permettant d'isoler totalement l'hydrogène sulfuré devrait être employée. Si la résolution du pic de l'hydrogène sulfuré reste ambiguë, on doit obtenir confirmation par spectroscopie de masse ou par une autre technique d'analyse absolue.

3.5 Appareillage

3.5.1 Chromatographe. Le chromatographe 10A10 équipé d'un détecteur à photo-ionisation UV sous vide, d'un enregistreur potentiométrique à bande et d'un intégrateur automatique, devrait être employé pour l'analyse de l'échantillon gazeux. En septembre

1982, l'appareil 10A10, fabriqué par Photovac Inc., était le seul sur le marché qui puisse mesurer des teneurs en hydrogène sulfuré dans l'air ambiant de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Les appareils équivalents qui paraîtront sur le marché pourront être employés.

3.5.2 Colonne chromatographique. La colonne de séparation doit être constituée d'un tube de téflon (à base d'éthylène et de propylène fluorés) de 1,4 m de long et de 3,1 m de diamètre extérieur, rempli de Carbopak B-HT.100. Avant l'utilisation initiale, la colonne doit être conditionnée pendant au moins 18 heures à 120 °C en y faisant passer un débit d'hélium de 10 ml/mn. La colonne ainsi préparée permettra de séparer l'anhydride sulfureux et les principaux composés du soufre à l'état réduit.

3.5.3 Commandes des gaz. Le débit des gaz employés dans le chromatographe doit être réglable de façon reproductible par régulation de la pression ou du débit.

3.5.4 Seringue. Une variété de seringues étanches aux gaz, aux pressions d'échantillonnage, pour des volumes de 100 μl à 1 ml doivent être employées pour le prélèvement des échantillons de gaz et leur injection dans le chromatographe.

3.5.5 Thermomètre. Doit pouvoir mesurer les températures dans le laboratoire dans l'intervalle de 0 à 80 °C avec une précision de $\pm 0,3$ °C.

3.5.6 Baromètre. Doit pouvoir mesurer la pression atmosphérique à 0,35 kPa près.

3.6 Réactifs

3.6.1 Air. Le gaz vecteur doit être de l'air "zéro" ultra-pur. De l'air d'une autre qualité peut être employé à condition d'éliminer les impuretés gênantes au moyen de dispositifs de dessiccation et de barbotage efficaces.

3.6.2 Bouteilles étalons de H_2S . Utiliser des bouteilles étalons d'hydrogène sulfuré dilué dans des mélanges gazeux vendues commercialement. Tous les mélanges doivent avoir fait l'objet d'une analyse certifiée par comparaison à des étalons primaires de perméation. La dilution de ces mélanges étalons suivant les techniques habituelles de dilution dynamique permettra d'obtenir une série de teneurs pour l'étalonnage de la courbe de réponse du chromatographe.

3.7 Modes opératoires

3.7.1 Conditions d'utilisation du chromatographe. L'appareil 10A10 fonctionne à la température ambiante. Aucun ajustement n'est nécessaire pour les variations de la température.

3.7.2 Optimisation de la réponse du détecteur à photo-ionisation. Aucun réglage extérieur n'est nécessaire. Enregistrer la pression et le débit du gaz vecteur. Le débit et

la pression doivent être contrôlés chaque jour et doivent demeurer constants durant tous les essais d'étalonnage et d'analyse.

3.7.3 Analyse. Observer la ligne de base périodiquement et vérifier que le bruit de fond s'est stabilisé et que la dérive de la ligne a cessé.

3.7.3.1 Pour l'analyse de l'échantillon d'air avec une seringue, actionner lentement celle-ci plusieurs fois de façon à évacuer tout gaz étranger qui pourrait s'y trouver. Retirer ensuite le piston de la seringue jusqu'au volume requis et "bloquer" la seringue afin d'y maintenir l'échantillon. Pour injecter l'échantillon dans le chromatographe, insérer l'aiguille de la seringue dans la chambre d'injection, "débloquer" la seringue et injecter l'échantillon. Mettre l'intégrateur en marche.

Noter le moment de l'injection (position de la plume sur le graphique au moment de l'injection), le numéro de l'échantillon, le volume injecté, les réglages du gain de l'amplificateur et de l'atténuation ainsi que la pression et le débit du gaz vecteur. Enregistrer également la pression barométrique. Déterminer les pics correspondants à l'hydrogène sulfuré sur le graphique de l'enregistreur. Mesurer leur aire, A_m , à l'aide de l'intégrateur automatique et la noter. Noter aussi le temps de rétention. Répéter l'injection au moins deux fois, ou jusqu'à l'obtention de deux séries consécutives de pics dont les aires ne varient pas de plus de 5 p. 100. La moyenne des deux séries de pics servira à calculer la teneur en hydrogène sulfuré de l'échantillon.

Comme les aiguilles des seringues à gaz ont un grand diamètre, le septum de la chambre d'injection du chromatographe doit être inspecté et remplacé régulièrement afin d'éviter les fuites et les erreurs qui en résulteraient.

3.7.3.2 Pour analyser l'échantillon d'air avec une boucle d'échantillonnage, aspirer un échantillon représentatif dans la boucle à l'aide d'une petite pompe à vide. Laisser l'échantillon circuler assez longtemps pour chasser tout gaz étranger qui pourrait se trouver dans la boucle et dans la ligne d'échantillonnage. Fermer la pompe, attendre environ cinq secondes pour permettre la stabilisation de la boucle à la pression atmosphérique, puis faire une rotation de la vanne pour injecter l'échantillon dans le chromatographe.

Pour obtenir les données sur l'hydrogène sulfuré procéder de la façon décrite en 3.7.3.1.

3.8 Étalonnage du chromatographe en phase gazeuse

La réponse du chromatographe doit être étalonnée pour les conditions décrites en 3.7.3. Avec les méthodes d'analyse 3.7.3.1 et 3.7.3.2, on peut étalonner le chromatographe

en injectant des étalons d'hydrogène sulfuré dilués. Pour chaque injection, déterminer le pic correspondant à l'hydrogène sulfuré et noter le temps de rétention, la teneur en hydrogène sulfuré, les réglages de l'atténuation et du gain d'amplificateur, la vitesse de déroulement du papier, l'aire du pic et le volume injecté. Enregistrer également la pression barométrique dans le laboratoire.

Calculer A_C , en multipliant l'aire du pic par le gain de l'amplificateur pour chaque composante. Répéter chaque essai jusqu'à l'obtention de deux séries de valeurs de A_C pour l'hydrogène sulfuré qui ne diffèrent pas de plus de 5 p. 100. Sur du papier quadrillé, tracer l'aire des pics en fonction de la concentration de l'hydrogène sulfuré dans chaque mélange d'étalonnage. Relier les points par la ligne la plus droite possible. Répéter l'étalonnage chaque jour, ou avant et après l'analyse de chaque série d'échantillons.

3.9 Méthode dynamique de préparation des mélanges gazeux d'hydrogène sulfuré

Quelques avertissements s'imposent concernant la production de mélanges gazeux d'hydrogène sulfuré dans l'air à de faibles concentrations:

- Comme la dilution des étalons d'hydrogène sulfuré nécessite des volumes importants d'air "zéro" ultra-pur, la tubulure des gaz doit être parfaitement étanche, traitée par passivation et pourvue de laveurs spécifiques pour l'élimination des O_3 , NO_x , H_2O , SO_x et des composés du soufre complètement réduits.
- Les dilutions d'hydrogène sulfuré dans des bouteilles de gaz comprimé, peu importe le mode de conditionnement, ont une durée de conservation limitée. Ce phénomène s'accroît à des concentrations inférieures à 10 g/m^3 .
- Les dilutions d'hydrogène sulfuré dans des bouteilles de gaz comprimé doivent être considérées uniquement comme des étalons secondaires et doivent être étalonnées par rapport à des tubes à perméation.

Une fois qu'un système convenant à des dilutions d'hydrogène sulfuré de 1/1000 est établi, il est facile de le réétalonner à partir d'étalons secondaires suivant les techniques habituelles de dilution lorsqu'on utilise le couplage chromatographie en phase gazeuse - détection par photo-ionisation décrit en 3.5. La linéarité générale de la détection de l'hydrogène sulfuré, déterminée par la hauteur ou l'aire des pics, s'étend sur plus de quatre ordres de grandeur, soit de teneurs inférieures à $1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ jusqu'aux g/m^3 . Cela permet une interpolation des teneurs en hydrogène sulfuré de l'ordre des milliardièmes (parties par milliard) lorsque des dilutions fiables d'hydrogène sulfuré sont difficiles à réaliser.

3.9.1 Un système de dilution utilisant typiquement des régulateurs du débit capillaire permettant des dilutions au 1/1000 avec un four intégré pour tube à perméation doit être employé (Bendix, modèle 8852, ou l'équivalent).

3.9.2 Un analyseur du soufre total pouvant mesurer plusieurs gammes de teneurs, y compris de 0 à 50 milliardièmes, et qui utilise un système de détection par photométrie de flamme (Meloy 285E ou l'équivalent), est nécessaire.

3.9.3 Une tubulure de verre mesurant approximativement 25 mm (d.e.) sur 25 cm de long et ayant au moins trois orifices latéraux doit être utilisée.

3.9.4 Il faut un tube à perméation d'hydrogène sulfuré du National Bureau of Standards ayant un débit approximatif de 700 à 800 nanogrammes par minute, à 30 °C.

3.9.5 Un mélange comprimé d'hydrogène sulfuré stabilisé dans l'azote, placé dans des bouteilles d'aluminium traité ($> 50 \text{ g/m}^3$) est requis.

3.9.6 Utiliser des seringues étanches variant entre 0,1 et 1 ml.

3.9.7 Il faut une source d'air "zéro", purifié en laboratoire ou acheté au préalable dans des bouteilles de gaz comprimé, pouvant fournir un débit de 6 l/mn.

3.10 Mode opératoire

Installer l'appareillage comme à la figure 2. Après avoir laissé assez de temps pour permettre la stabilisation du débit du tube à perméation, étalonner l'analyseur du soufre total dans la gamme de 0 à 50 milliardièmes en employant de l'air "zéro" comme gaz vecteur. Couper ensuite le circuit du four du tube à perméation et brancher celui du mélange de H₂S dans N₂ qui doit passer par un dispositif de mesure du débit étalonné avec soin. Contrôler la teneur du mélange obtenu d'hydrogène sulfuré dilué au moyen de l'analyseur du soufre total. Prélever des parties aliquotes dans la tubulure au moyen d'une seringue ou d'une vanne à gaz.

Avec l'appareillage décrit en 3.9.1, des dilutions dynamiques stables au 1/6000 peuvent être obtenues. La capacité d'alimentation (volume) en air "zéro" constitue le facteur limitant. Dans la plupart des cas, une dilution au 1/6000 est plus que suffisante. Des courbes d'étalonnage typiques pour les deux gammes de teneurs les plus utiles dans l'air ambiant sont présentées à la figure 3.

3.11 Calculs

3.11.1 Teneur en H₂S provenant du système de dilution:

$$C_H = \frac{P \times K_n}{F}$$

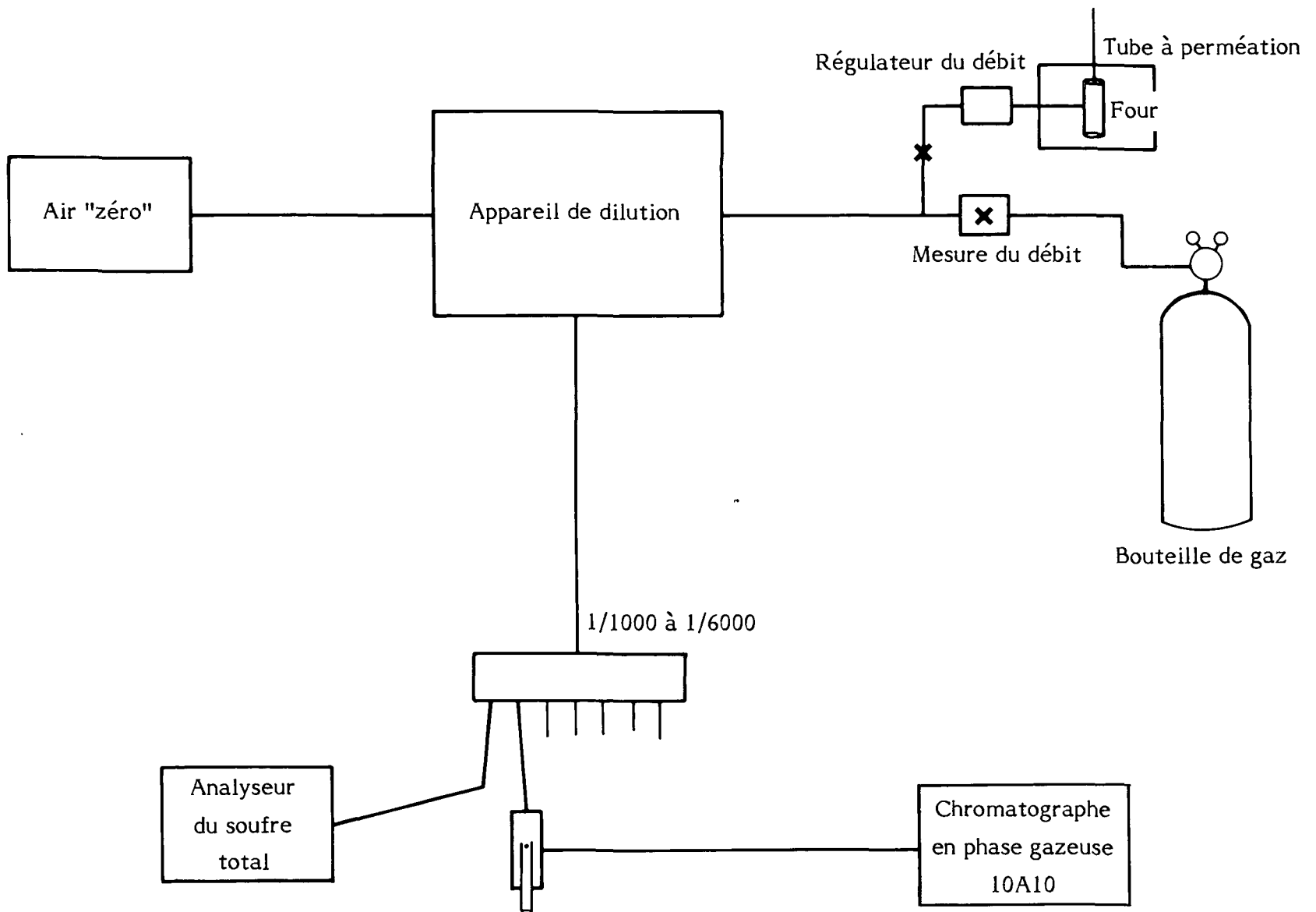


FIGURE 2 MATÉRIEL POUR L'ÉTALONNAGE

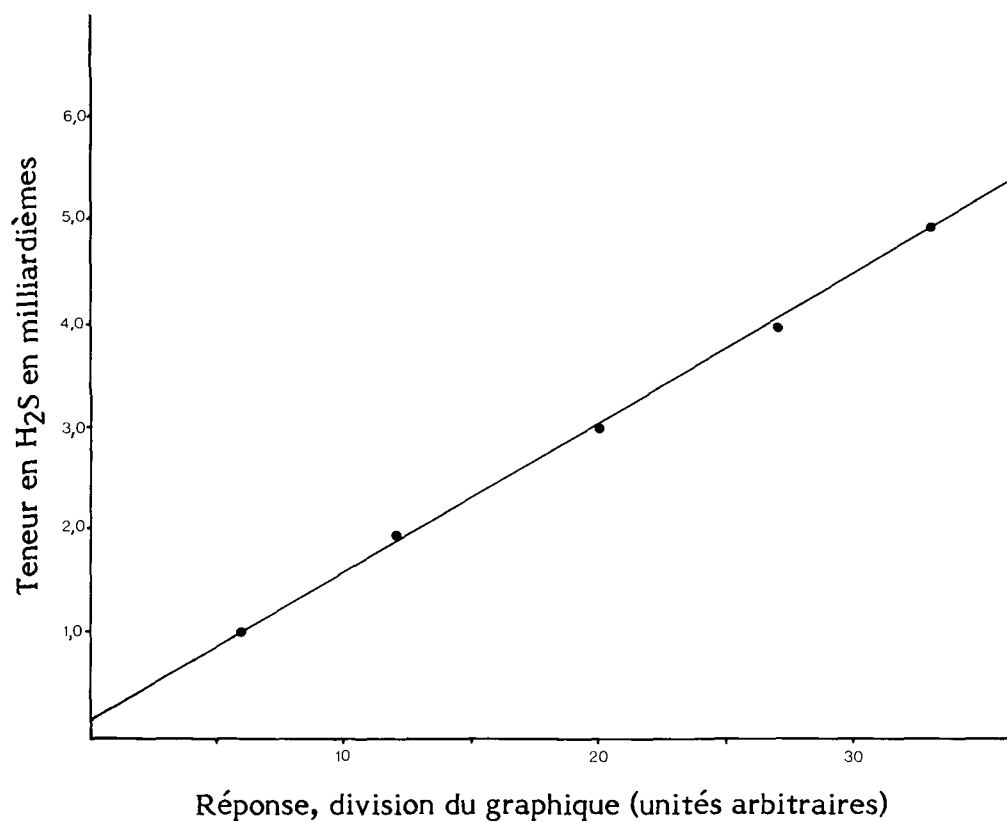
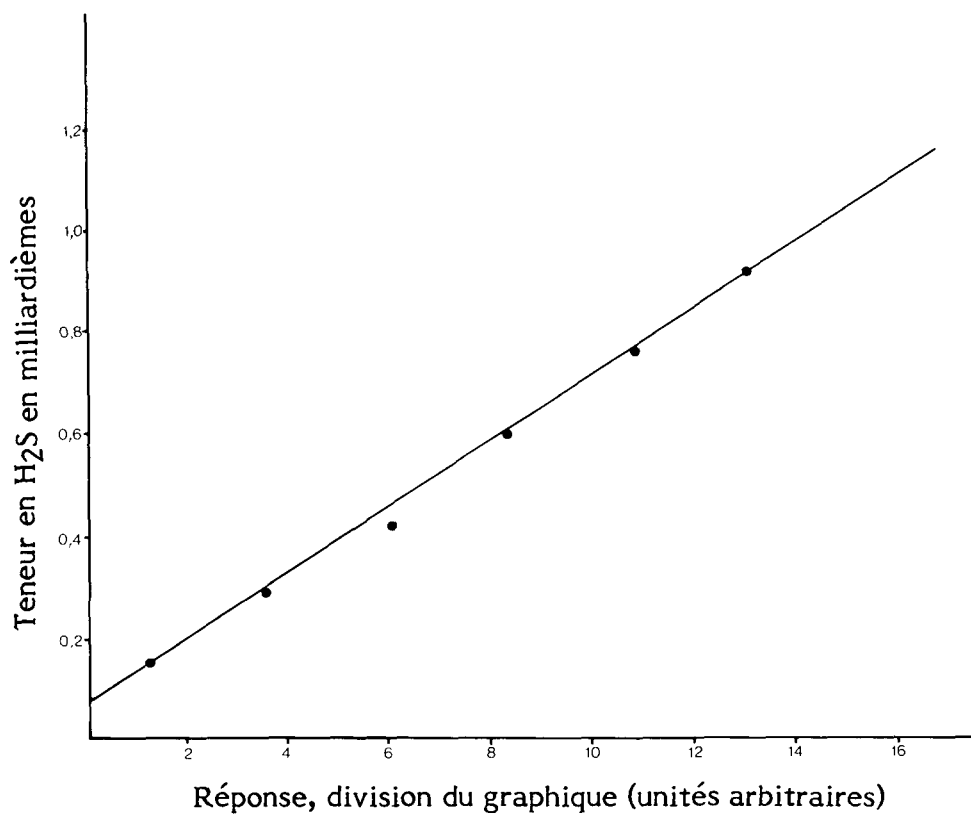


FIGURE 3 RÉPONSES DU CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE 10A10 À L'HYDROGÈNE SULFURÉ

où C_H = teneur en H_2S en millionièmes
(10^{-6} ou ppm) ou milliardièmes (10^{-9})

P = débit de perméation (ng/mn)

K_n = constante molaire

Pour le H_2S à 25 °C:

$K_n = 0,719$

D = débit en ml/mn, mesuré à partir du système de dilution

3.11.2 Détermination de l'aire des pics d'hydrogène sulfuré. Utiliser la formule suivante:

$$A_C = A_m A_f$$

où A_C = aire du pic de l'échantillon

A_m = aire mesurée du pic

A_f = facteur du gain de l'amplificateur

3.11.3 Teneur en hydrogène sulfuré. À partir des courbes d'étalonnage décrites en 3.8, trouver la teneur en hydrogène sulfuré qui correspond à l'aire du pic de l'échantillon (A_C). La teneur totale en hydrogène sulfuré dans l'échantillon à la température et à la pression du laboratoire peut être calculée à l'aide de la formule suivante:

$$C_H = \frac{P_r \times T_i}{P_i \times T_r} (C_C)$$

où C_H = teneur en H_2S , en millionièmes ou en milliardièmes, dans l'échantillon

C_C = teneur en H_2S indiquée par la réponse du chromatographe

P_r = pression mesurée lors de l'étalonnage, en kPa

T_i = température au moment de l'étalonnage, en degrés K

P_i = pression au moment de l'analyse, en kPa

T_r = température au moment de l'analyse, en degrés K

3.11.4 Pour chaque échantillon analysé, prendre en note les conditions de fonctionnement du chromatographe ainsi que les autres données pertinentes comme à la figure 4. Le modèle de présentation de la figure 4 convient également pour les données d'analyse des mélanges d'étalonnage.

Emplacement: _____ Date et heure: _____

N° de l'échantillon: _____ Technicien: _____

Conditions de fonctionnement du chromatographe

Pression dans le laboratoire: _____ kPa

Pression du gaz (air) vecteur (manomètre): _____

Température dans le laboratoire: _____ °C

Données concernant l'échantillon

Volume injecté: _____ ml

N° de l'injection: _____ Aire: _____ Conc.: _____ x 10⁻⁹
(milliardièmes)

Teneur en H₂S (C_H): _____ x 10⁻⁹

BIBLIOGRAPHIE

1. Leveson, R. et N. Barker, A Portable Photoionization Gas Chromatograph for Direct Analysis, American Laboratory, pp. 76-81, Décembre 1980.
2. Leveson, R. et N. Barker, A Portable Multi-Component Air Impurity Analysis at ppb Levels Without Pre-Concentration, Analysis Instrumentation, Instrument Society of America, Vol. 19, pp. 7-12, 1981.