

Note technique

Travaux financés par le ministère chargé de l'environnement

POLLUANTS EMERGENTS : H₂S

Méthodes disponibles pour la détermination des concentrations en H₂S et niveaux rencontrés dans l'air ambiant

Pamela Harb, Hichem Bouzidi, (IMT Nord Europe)
Anne-Sophie Clincke (Ineris)

*Vérfié par Sabine Crunaire (IMT NE), Isaline Fraboulet (Ineris)
Approuvé par Nadine Locoge (IMT NE), le 27 novembre 2024*

SYNTHESE

Les travaux du LCSQA présentés dans cette note technique permettent de faire un état des lieux exhaustif des méthodologies de mesure applicables à la surveillance dans l'air ambiant des niveaux de concentrations en sulfure d'hydrogène (H₂S). Le H₂S n'est pas réglementé dans l'air ambiant mais l'Organisation Mondiale de la Santé donne des valeurs guides : 150 µg.m⁻³ pour une exposition cumulée de 24 h et 7 µg.m⁻³ (moyenne 30-minutes) pour éviter les gênes olfactives (WHO/Europe, 2000). Au niveau international et notamment aux Etats-Unis, d'autres valeurs de recommandation existent et sont comprises entre 2 et 100 µg.m⁻³ en moyenne sur des périodes allant de 14 jours à plusieurs années. Les méthodes identifiées comprennent des mesures en différé (phase de prélèvement suivie d'une phase d'analyse en différée au laboratoire) ou en temps réel avec des limites de quantification allant de quelques dizaines de ng.m⁻³ à une centaine de µg.m⁻³.

Ces dix dernières années, les niveaux mesurés dans l'air ambiant hors influence industrielle ou agricole couvrent des gammes allant d'une centaine de ng.m⁻³ dans les zones rurales éloignées de sources anthropiques ou naturelles (Atmo Occitanie, 2022) jusqu'à quelques dizaines de µg.m⁻³ dans les zones urbaines (Alharbi et al., 2014 ; Kourtidis et al., 2008). Les teneurs sont beaucoup plus variables dans les zones sous influence industrielle ou agricole ou lors de phénomènes naturels (éruption volcanique, dégradation anaérobie de matière organique) et peuvent aller de plusieurs µg.m⁻³ jusqu'à plusieurs milliers de µg.m⁻³ (O'Dwyer et al., 2003 ; Koss et al., 2017 ; Clincke, 2011 ; Aminatas et Marante, 2024), mais ces concentrations décroissent assez vite avec l'éloignement de la zone source.

ABSTRACT

This document presents a review of methodologies adapted to the measurement of hydrogen sulphide (H₂S) in ambient air. H₂S is not regulated in ambient air but the World Health Organization gives guidelines for the protection of public health: 150 µg.m⁻³ for a cumulative exposure of 24 hours and 7 µg.m⁻³ (30-min averages) to avoid odour nuisance (WHO/Europe, 2000). At the international level and particularly in the United States, other guidelines exist and are between 2 and 100 µg.m⁻³ on average over periods ranging from 14 days to several years. The methods identified include offline measurements (sampling phase followed by an analytical phase in laboratory) or in real time. The quantification limits are between a few ng.m⁻³ to around one hundred µg.m⁻³.

Over the past ten years, the levels measured in the ambient air excluding industrial sites cover ranges ranging from a few tens of ng.m⁻³ in rural areas (Atmo Occitanie, 2022) to a few tens µg.m⁻³ in urban areas (Alharbi et al., 2014; Kourtidis et al., 2008). The levels are more variable in areas under industrial or agricultural influence or during natural events (volcanoes, algae, etc.) and can range from several µg.m⁻³ up to several thousand µg.m⁻³ (Aminatas et Marante, 2024; Clincke, 2011; Koss et al., 2017; O'Dwyer et al., 2003). Nevertheless, overall concentrations decrease with distance from the source area.

1. CONTEXTE

1.1 Caractéristiques et propriétés physico-chimiques

L'hydrogène sulfuré (formule chimique H₂S ; point d'ébullition -60°C ; numéro CAS 7783-06-4) également connu sous les noms d'acide hydrosulfurique, d'acide sulfurique hydrogéné, d'hydrogène sulfuré, d'hydride de soufre, de monosulfure de dihydrogène ou encore de sulfure de dihydrogène, est un gaz incolore, extrêmement toxique et nocif, inflammable, qui dégage une odeur souvent assimilée à celle d'œufs pourris. Ce gaz est légèrement plus lourd que l'air, avec une densité relative de 1,19 à 15°C. Sa masse moléculaire relative est de 34,08 g/mol. Sa pression de vapeur à 21,9 °C est de 1929 Pa. Il est relativement soluble dans l'eau, avec une solubilité à 20 °C est de 1 g dans 242 mL. Parmi ses caractéristiques dangereuses, on peut noter que l'H₂S est corrosif, qu'il s'enflamme spontanément dans l'air à 260°C et qu'il forme des mélanges explosifs avec l'air à des concentrations comprises entre 4,3 et 45 % en volume de H₂S (Chou et al., 2003; Malone Rubright et al., 2017; Steudel, 2020).

1.2 Sources d'émission et niveaux de concentration dans l'air

Les principales sources anthropiques de H₂S sont les procédés industriels utilisés dans les industries du soufre, des colorants, du caoutchouc, du cuir, de production de pesticides, la papèterie, la pétrochimie, la pharmaceutique, le nucléaire et les installations de traitement de déchets¹. Néanmoins, le H₂S peut aussi être produit naturellement par activité géothermique (Malone Rubright et al., 2017), par les volcans ou par dégradation anaérobie de la matière organique sous l'action de microorganismes. Il est également produit par les déchets humains et animaux¹. Les « marées vertes » formées par les algues vertes entrant en putréfaction qui s'échouent sur le littoral, constituent une source de H₂S. En France, ces marées vertes touchent particulièrement les baies bretonnes, normandes et le littoral atlantique-vendéen. La décomposition des algues sargasses, aussi appelées algues brunes, est une source de H₂S. Des phénomènes d'échouement massif touchent régulièrement les côtes de Guadeloupe, Martinique, Saint-Martin et de Guyane posant un véritable problème environnemental et de santé publique².

¹ Fiche de données toxicologiques et environnementales du sulfure d'hydrogène, mise à jour 29/09/2011

² Bilan de la qualité de l'air 2021, SDES, octobre 2022, disponible sur : https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/sites/default/files/2022-10/datalab_107_bilan_qualite_air_exterieur_france_2021_octobre2022.pdf

Des études ont montré que les concentrations en H₂S dans l'air ambiant sont généralement inférieures à 100 ppt³ en zones rurales éloignées des sources et inférieures à 1 ppb en atmosphères urbaines (Ausma and De Kok, 2019 ; Chou et al., 2014 ; Rubright et al., 2017). En revanche, à proximité des sources d'émission les concentrations peuvent atteindre plusieurs dizaines de ppm dans certains cas (décomposition d'algues sargasses dans les départements ultra-marins, bassins de stations d'épuration des eaux usées, etc.) (Austigard et al., 2018). Une synthèse des niveaux de concentrations relevés dans la littérature à l'échelle internationale et nationale est présentée dans les paragraphes qui suivent.

- A l'échelle internationale

Les études portant sur la mesure de H₂S à l'échelle internationale concernent notamment la mesure à proximité des sites industriels (centrale géothermique, industrie chimique) et sources d'émissions anthropiques (zone de stockage de déchets). Par ailleurs, des études ont pu être identifiées concernant une mesure à l'émission d'un volcan en Italie (O'Dwyer et al., 2003), un suivi de la concentration en H₂S dans une ville caractérisée par une circulation routière dense (Kourtidis et al., 2008) et un suivi de H₂S dans un contexte de surveillance de la qualité de l'air ambiant en Arabie Saoudite (Alharbi et al., 2014). Le Tableau 1 récapitule quelques-uns des travaux recensés dans la littérature scientifique à l'échelle internationale.

- A l'échelle nationale

En France, des mesures de sulfure d'hydrogène à partir de la fin des années 70 (Servant and Delapart, 1982). Depuis une dizaine d'années, ce polluant est surveillé dans l'air ambiant par plusieurs AASQA. Les mesures réalisées sont de deux types : soit des mesures en continu à proximité de sources industrielles ou naturelles : dégradation d'algues vertes (littoral breton) ou d'algues Sargasses (Martinique, Guadeloupe), soit pour des campagnes ponctuelles de plus courtes durées à proximité de sources d'émission anthropiques : traitement ou stockage de déchets, station d'épuration des eaux usées, industries, etc. Le

³ Dans ce rapport, les unités ppt, ppb et ppm se rapportent à des unités volumiques. Pour le H₂S, dans les conditions standards (T = 293K ; P = 101325 Pa), 1 ppt = 1,42 ng.m⁻³, 1 ppb = 1,42 µg.m⁻³ et 1 ppm = 1,42 mg.m⁻³

Tableau 2 synthétise les travaux réalisés par les AASQA jusqu'en décembre 2021.

Tableau 1 : Niveaux de concentrations mesurés dans la littérature à l'échelle internationale

| Lieu | Méthode mise en œuvre | [H ₂ S] (µg.m ⁻³) | Observations | Référence |
|---|---|--|--|-------------------------------|
| Centrale géothermique de Cerro Prieto à Mexicali, Mexique | Jerome 631-X | 2 - 41 | Moyenne journalière sur deuxième semestre de l'année 2003 Aucun dépassement du seuil journalier fixé par l'OMS | (Puenta and Hernández, 2005) |
| | | 1 - 45 | Moyenne journalière entre mai et juillet 2010 sur 5 sites de mesures [H ₂ S] maximale de 750 µg.m ⁻³ à la source et 570 µg.m ⁻³ à Hidalgo (commune situé 1,2 km à l'est de la source) | (Peralta et al., 2013) |
| | Prélèvements passifs (Radiello) et analyse différée | 22 - 64 | Moyenne journalière entre novembre 2013 et juin 2014 sur 3 sites de mesures Trois dépassements du seuil journalier fixé par l'OMS : 192,3 ; 172,6 et 257,2 µg.m ⁻³ | (Aguilar-Dodier et al., 2020) |
| Décharge de Bellview - Escambia, USA | Préleveur passif - type badge | 0 - 187 | Surveillance pendant 6 mois de la population à proximité du site (< 1,6 km) et suite à un incendie Équipement d'un panel de 36 personnes (808 badges au total). Valeur médiane = 35,46 µg.m ⁻³ . | (Lewis, 2008) |
| Zone volcanique de Bocca grande - Solfatara, Italie | Spectroscopie UV (trajet de 10m) | 560 - 5250 | Mesures à l'émission Valeur moyenne = 1846 µg.m ⁻³ | (O'Dwyer et al., 2003) |
| Site urbain, Thessaloniki, Grèce | Convertisseur H ₂ S-SO ₂ et fluorescence UV | 8 | Ville grecque caractérisée par une circulation routière dense Concentration mensuelle maximale (hiver) = 20 µg.m ⁻³ Concentration mensuelle maximale (été) = 12 µg.m ⁻³ Concentration horaire maximale = 54 µg.m ⁻³ Fortes corrélations des valeurs horaires H ₂ S avec CO et SO ₂ , durant les nuits | (Kourtidis et al., 2008) |
| Site agricole avec amendement fumier porcin, Danemark | Spectrométrie de masse à transfert de proton (PTR-MS) Analyseur Jerome 631-X Chromatographie en phase gazeuse (CPG) | ≤ 1410 | Résultats de 3 années consécutives (2007 - 2009) Toutes les méthodes ont été testées sur une chambre à flux statique en vue d'une évaluation comparative de la réduction des odeurs après l'application de fumier de porc sur le sol. Des concentrations en H ₂ S variant entre 6 et 100 ppmv ont été mesurées | (Feilberg et al., 2011) |

| Lieu | Méthode mise en œuvre | [H ₂ S] (µg.m ⁻³) | Observations | Référence |
|---|---|--|--|------------------------|
| 5 sites air ambiant à Riyadh, Arabie Saoudite | Convertisseur H ₂ S-SO ₂ et fluorescence UV | 10 - 22 | Etude menée sur la période 1999-2004. Valeur horaire minimale = 72 µg.m ⁻³ en 1999 Valeur horaire maximale = 257 µg.m ⁻³ en 2003 Des dépassements ponctuels du seuil de 140 ppb observés chaque année sauf en 2004 | (Alharbi et al., 2014) |
| Neuf zones de production de pétrole et de gaz naturel, Centre des Etats-Unis | Spectrométrie de masse à ionisation chimique (H ₃ O ⁺ ToF-CIMS/PTR-ToF-MS) Analyseur Picarro G1204 | ≤ 17,8 | Utilisation en vol embarqué, mars et avril 2015. Les séries temporelles obtenues par les 2 méthodes de mesures sont relativement corrélées mais la dispersion entre les points de corrélation reste grande (R ² = 0,21 et 0,52 sur 2 vols différents). Concentration maximale = 17,8 µg.m ⁻³ (vol du 23/04/2015) | (Koss et al., 2017) |

Tableau 2 : Niveaux de concentrations mesurés à l'échelle française

| Organisme (Référence) | Typologie site de mesure | Nombre de sites investigués | Méthode mise en œuvre | [H ₂ S] (µg.m ⁻³) | Observations |
|---------------------------------------|--|--|---|--|--|
| Limair (Limair, 2015) | Stockage de déchets non dangereux, Bellac - Limousin | 5 sites en limite de propriété + 1 site hors influence | Préleveurs passifs - Radiello, 14 jours | <LQ - 0,36 (14 jours) | Mesures du 25/02/2015 au 25/03/2015 2 phases de 2 semaines chacune Suivi du site par campagnes ponctuelles chaque année depuis 2011 Également mesures COV, NH ₃ /amines, SO ₂ , métaux lourds, PM ₁₀ |
| | | 1 site en limite de propriété | Analyseur automatique par conversion, 15-minutes | < 0,6 - 1,8 (15-min) | |
| Atmo Occitanie (Atmo Occitanie, 2022) | Stockage de déchets non dangereux, Pavie - Gers | 9 sites : 1 industriel, 1 limite propriété, 6 voisinage impacté et 1 site rural hors influence | Préleveurs passifs Radiello, 2 x 14 jours | <LQ - 22,0 (4 semaines) | Mesures du 26/07/2022 au 23/08/2022 Suivi par campagnes ponctuelles également en 2018 Concentration la plus élevée au niveau d'un casier en exploitation |
| | | 1 site en limite de propriété | Analyseur automatique par conversion, 1-jour | 0,2 - 2,3 (24h) 0,2 - 12 (1h) | Mesures du 20/07/2022 au 23/08/2022 Corrélation avec les signalements odeurs |
| Ineris (Clincke, 2011) | Dégradation algues vertes, baie et plage de Morieux | 5 sites impactés : mesures instantanées après perçage croûte algale | Prélèvement dans sacs et ampoules en verre + analyse TRS sur site et analyse H ₂ S spécifique en laboratoire | < (14 - 3 862).10 ³ | 5 et 06/08/2011 Mesures d'émission instantanée en bouffée Également mesures composés soufrés réduits (MM, EM, DMS et DMDS) ⁴ |
| | | 7 sites de proximité + 1 site hors influence | Préleveurs passifs Radiello, 7 jours | 2,9 - 209,1 | 4 au 11/08/2011 |
| | | 1 site de proximité | Analyseur automatique par conversion, 1-h | <LQ - 144 | 4 au 11/08/2011 Comparaison avec préleveur passif au même point sur la même période donne valeurs identiques (18 µg/m ³) |

⁴ MM : Méthylmercaptan, ET : Ethylmercaptan, DMS : Sulfure de diméthyle, DMDS : disulfure de diméthyle

| Organisme (Référence) | Typologie site de mesure | Nombre de sites investigués | Méthode mise en œuvre | [H ₂ S] (µg.m ⁻³) | Observations |
|---|---|------------------------------------|--|---|---|
| Organisme (Référence) | Typologie site de mesure | Nombre de sites investigués | Méthode mise en œuvre | [H₂S] (µg.m⁻³) | Observations |
| Madininair (Amintas et Marante, 2024) | Dégradation algues sargasses, baies et plages des côtes atlantique et sud de la Martinique | 16 sites de proximité | Systèmes capteur, 1-min | 0 - 15,3.10 ³ (1 h) 0 - 11,2.10 ³ (1 jour) | Fonctionnement en continu Historique sur certains sites depuis 2019 Également des mesures de NH ₃ Comptabilisation des dépassements seuils 1 et 5 ppm (horaire et journalier) |
| AtmoSud (Aleixo, 2022) | Dégradation d'algues brunes, calanque de Callelongue, sud de Marseille | 1 site de proximité | Analyseur automatique par conversion, 15-min | 0,0 - 50,0 (15-min) 0,7 (période) | 07/04/2022 au 26/05/2022 1 pic à 50,0 µg.m ⁻³ sans corrélation directe avec la source algues |
| Air Breizh (Cesbron, 2019) | Dégradation algues vertes, Légué, baie de St Brieuc | 1 site de proximité | Analyseur automatique par conversion, 15-min | 2,3 - 272 (1-h) | 28/06/2018 à 11/10/2018 Des mesures ponctuelles depuis 2005 dans la région Corrélations faites avec surface couverte par algues, données météorologiques et périodes de ramassage |
| Madininair (Falguière, 2017) | Dégradation algues sargasses, baies et plages des côtes atlantique et sud de la Martinique | 19 sites de proximité | Préleveurs passifs Radiello, 7-jours | | 29/08/2011 à 14/09/2021 2 préleveurs en air intérieur et 2 préleveurs en air ambiant |
| | | 3 sites de proximité | Analyseur automatique par conversion, 15-min | 14,2 - 17 857,0 (15-min) | 01/10/2014 au 07/10/2014 |
| Gwad'Air (Gwad'Air, 2022) | Dégradation algues sargasses, baies et plages des côtes atlantique de Guadeloupe continentale et des îles de l'archipel | 22 sites de proximité | Systèmes capteur, 1-min | 0 - 300 (1-mois, moyenne des 22 sites) | Année 2021 entière Historique depuis 2018 |

1.3 Effets sanitaires et environnementaux

- Effets sanitaires

Le sulfure d'hydrogène est classé parmi les gaz asphyxiants chimiques⁵. Lorsqu'il est inhalé, le H₂S peut suivre 3 voies de métabolisation. La principale consiste en une inhibition directe de l'enzyme cytochrome oxydase par liaison au fer. Cela entraîne un blocage de la chaîne respiratoire mitochondriale et une transition vers un métabolisme anaérobie, avec production d'acide lactique. Le cerveau ou le cœur sont les tissus les plus sensibles à cette altération du métabolisme oxydatif provoquant des pertes de connaissance et, dans les cas les plus graves, entraînant le décès de l'individu.

Le Tableau 3 présente les effets sanitaires encourus par des expositions chroniques ou aiguës au H₂S.

À tous les niveaux d'exposition - aigüe, post-aigüe et chronique - les effets de l'inhalation du H₂S demeurent encore mal compris, bien que le manque d'informations soit particulièrement marqué dans le contexte des expositions post-aiguës et chroniques. Les effets après une exposition cutanée ou une ingestion, de même que les questions liées à la génotoxicité et aux effets sur la reproduction, sont encore moins bien élucidés (Rubright et al., 2017).

- Effets environnementaux

L'impact du H₂S sur l'environnement dépend largement de la concentration à laquelle il est présent, de la durée de l'exposition et des caractéristiques spécifiques de l'écosystème ou de la zone concernée. Ce composé est relativement stable dans l'atmosphère et son temps de résidence dépend de divers facteurs, comme notamment la saison ou les conditions atmosphériques (Abdollahi and Hosseini, 2014). Sa durée de vie dans l'atmosphère varie d'environ un jour, jusqu'à 42 jours en hiver (Abdollahi and Hosseini, 2014 ; Rubright et al., 2017). Le H₂S est éliminé de l'atmosphère par différents processus, notamment l'oxydation par l'ozone ou le radical hydroxyle, les dépôts secs sur les surfaces et les dépôts humides par solubilisation dans les gouttes de pluie (Ausma and De Kok, 2019 ; Bottenheim and Strausz, 1980) qui sont en partie responsables de l'acidification des océans.

Il convient de noter que le sulfure d'hydrogène fait partie intégrante du cycle du soufre. Il s'oxyde dans l'atmosphère pour former du dioxyde de soufre (SO₂), qui peut ensuite être converti en sulfate par divers processus atmosphériques. La conversion en sulfates dans l'atmosphère contribue au refroidissement du climat par les aérosols de sulfate atmosphérique et à l'eutrophisation des écosystèmes (Chou et al., 2003). À des concentrations de l'ordre de la centaine de ppb, le H₂S peut provoquer une corrosion acide des matériaux qui pourra être accélérée en fonction de conditions ambiantes (Valdez et al., 2012 ; Becker et al., 2022).

⁵ <http://pravarini.free.fr/gaz-H2S.htm>

Tableau 3 : Effets sanitaires du sulfure d'hydrogène inhalé à différentes concentrations ((WHO/Europe), 2000 ; Rubright et al., 2017).

| Concentrations en H ₂ S inhalées (ppm) | Effets sanitaires |
|---|--|
| 0,0005 | Plus basse concentration détectable par le sens olfactif humain (ATSDR) ⁶ |
| 0,001 – 0,13 | Seuil olfactif (quand l'odeur d'œuf pourri est d'abord perceptible pour certains) /gêne olfactive |
| 2 – 5 | Exposition prolongée peut provoquer nausées, larmoiements, maux de tête ou troubles du sommeil. Problèmes respiratoires (bronchoconstriction) chez certains patients asthmatiques (OSHA) ⁷ . |
| 10 – 20 | Irritations oculaires |
| 20 | Possible fatigue, perte d'appétit, maux de tête, irritabilité, mauvaise mémoire, étourdissements (OSHA) |
| 50 – 100 | Lésions oculaires graves. Irritation des voies respiratoires après 1 heure d'exposition. Peut provoquer des troubles digestifs et une perte d'appétit (ANSI ⁸ et OSHA) |
| 100 | Toux, irritation des yeux, perte de l'odorat après 2 à 15 minutes. Respiration altérée, douleur aux yeux et somnolence après 15 à 30 minutes, suivis d'irritation de la gorge après 1 heure. Plusieurs heures d'exposition entraînent une augmentation progressive de la gravité de ces symptômes et la mort peut survenir dans les 48 heures suivantes (ANSI et OSHA) |
| 100 – 150 | Perte de l'odorat (fatigue ou paralysie olfactive) (OSHA) |
| 150 – 250 | Irritation sévère du nez, de la gorge et des poumons, paralysie complète de l'odorat |
| 200 – 300 | Conjonctivite marquée et irritation des voies respiratoires après 1 heure d'exposition (ANSI et OSHA). Un œdème pulmonaire peut survenir après une exposition prolongée (OSHA) |
| 320 – 530 | Œdème pulmonaire et risque de mort |

⁶ ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry

⁷ OSHA : Occupational Safety and Health Administration

⁸ ANSI : American National Standards Institute

| Concentrations en H ₂ S inhalées (ppm) | Effets sanitaires |
|---|--|
| 500 – 700 | Étourdissements, effondrement en 5 minutes (OSHA). Dommages sérieux aux yeux. Perte de conscience et éventuellement décès en 30 minutes - 1 heure (ANSI et OSHA) |
| 700 – 1000 | Perte de conscience rapide, « mise à terre » ou effondrement immédiat en 1 à 2 respirations, arrêt de la respiration et décès en quelques minutes (ANSI, ATSDR et OSHA) |
| 530 – 1000 | Forte stimulation du système nerveux central et battements irréguliers du cœur suivis d'un arrêt respiratoire |
| 1000 – 2000 | Coma instantané, paralysie respiratoire et décès en quelques minutes. La mort peut survenir même si la personne est retirée dans un air frais immédiatement (ANSI et OSHA) |

1.4 Réglementation

Le H₂S n'est pas réglementé dans l'air ambiant mais l'Organisation Mondiale de la Santé donne des valeurs guides : 150 µg.m⁻³ pour une exposition cumulée de 24 h et 7 µg.m⁻³ (moyenne 30-min) pour éviter les gênes olfactives (WHO/Europe, 2000). Au niveau international et notamment aux Etats-Unis, d'autres valeurs de recommandation existent et sont comprises entre 2 et 100 µg.m⁻³ en moyenne sur des périodes allant de 14 jours à plusieurs années (Tableau 4). Par ailleurs, en France, il est commun que des arrêtés préfectoraux relatifs à des installations classées pour la protection de l'environnement donnent des valeurs limites pour les émissions d'H₂S canalisées voire des valeurs limites à ne pas dépasser en bordure du site pendant un nombre maximal d'heures par an pour les émissions diffuses. Du point de vue de la réglementation au travail, les valeurs limites pour l'exposition du personnel sont égales à 14 mg.m⁻³ sur 15 minutes et à 7 mg.m⁻³ sur 8 heures (INRS, 2014).

Tableau 4 : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) utilisées au niveau international pour la surveillance de l'exposition humaine à l'H₂S

| Organismes | VTR H ₂ S Exposition aiguë (µg.m ⁻³) | VTR H ₂ S Exposition chronique (µg.m ⁻³) | Durée d'exposition | Référence |
|---|---|---|--------------------|---|
| ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) | 100 | | 1 à 14 jours | https://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-114.pdf |
| | | 28 | 15 à 365 jours | |
| US EPA (Environmental Protection Agency) | - | 2 | Plusieurs années | https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-12/documents/appendix_e-atsdr_h2s_factsheet.pdf |
| OEHHA (Office of Environmental Health Hazard Assessment) | | 10 | ≥ 8 ans | https://oehha.ca.gov/chemicals/hydrogen-sulfide |
| | 42 | | 1 à 7 h | |

Par ailleurs, sur avis du Haut Conseil de la Santé Publique (HCSP), plusieurs seuils sanitaires ont été définis pour l'hydrogène sulfuré issus particulièrement de la décomposition des algues sargasses dans les Antilles⁹. Ces seuils sont présentés dans le À tous les niveaux d'exposition - aiguë, post-aiguë et chronique - les effets de l'inhalation du H₂S demeurent encore mal compris, bien que le manque d'informations soit particulièrement marqué dans le contexte des expositions post-aiguës et chroniques. Les effets après une exposition cutanée ou une ingestion, de même que les questions liées à la génotoxicité et aux effets sur la reproduction, sont encore moins bien élucidés (Rubright et al., 2017).

⁹ <https://www.hcsp.fr/Explore.cgi/AvisRapportsDomaine?clefr=270>

- Effets environnementaux

L'impact du H₂S sur l'environnement dépend largement de la concentration à laquelle il est présent, de la durée de l'exposition et des caractéristiques spécifiques de l'écosystème ou de la zone concernée. Ce composé est relativement stable dans l'atmosphère et son temps de résidence dépend de divers facteurs, comme notamment la saison ou les conditions atmosphériques (Abdollahi and Hosseini, 2014). Sa durée de vie dans l'atmosphère varie d'environ un jour, jusqu'à 42 jours en hiver (Abdollahi and Hosseini, 2014 ; Rubright et al., 2017). Le H₂S est éliminé de l'atmosphère par différents processus, notamment l'oxydation par l'ozone ou le radical hydroxyle, les dépôts secs sur les surfaces et les dépôts humides par solubilisation dans les gouttes de pluie (Ausma and De Kok, 2019 ; Bottenheim and Strausz, 1980) qui sont en partie responsables de l'acidification des océans.

Il convient de noter que le sulfure d'hydrogène fait partie intégrante du cycle du soufre. Il s'oxyde dans l'atmosphère pour former du dioxyde de soufre (SO₂), qui peut ensuite être converti en sulfate par divers processus atmosphériques. La conversion en sulfates dans l'atmosphère contribue au refroidissement du climat par les aérosols de sulfate atmosphérique et à l'eutrophisation des écosystèmes (Chou et al., 2003). A des concentrations de l'ordre de la centaine de ppb, le H₂S peut provoquer une corrosion acide des matériaux qui pourra être accélérée en fonction de conditions ambiantes (Valdez et al., 2012 ; Becker et al., 2022).

Tableau 3.

Tableau 5 : Seuils sanitaires et messages d'information/recommandation associés définis par le HCSP pour l'H₂S issus de la décomposition des algues sargasses aux Antilles

| Concentrations en H ₂ S (ppm) sur 24 heures | Messages d'information et de recommandations |
|--|--|
| < 0,07 | Sans effet sanitaire sur la période observée |
| 0,07 à 1 | Se tenir informé de l'évolution du phénomène, particulièrement pour les personnes vulnérables*. Il est recommandé aux personnes vulnérables* de se tenir éloignées des zones de présence des algues en décomposition dès la perception des odeurs et d'éviter d'être sous le vent des émissions de gaz. |
| 1 à 5 | Pour la population générale, il est recommandé de se tenir éloigné des zones affectées par les échouages d'algues en décomposition. En cas de symptômes (yeux ou gorge qui piquent, larmolements, maux de tête, difficultés respiratoires, toux, démangeaisons, vomissements, vertiges), s'adresser à un médecin ou pharmacien. Pour les personnes vulnérables*, il est recommandé de ne pas séjourner sous le vent des émissions des gaz et d'éviter l'exposition aux autres substances irritantes et/ou allergisantes (fumées de tabac...). En cas de symptômes (yeux ou gorge qui piquent, larmolements, maux de tête, difficultés respiratoires, toux, démangeaisons, vomissements, vertiges), s'adresser à un médecin ou pharmacien. |
| > 5 | Il est fortement recommandé à l'ensemble de la population d'éviter l'accès aux zones à risque et de ne pas se placer sous le vent des émissions de gaz. En cas de symptômes (yeux ou gorge qui piquent, larmolements, maux de tête, difficultés respiratoires, toux, démangeaisons, vomissements, vertiges), s'adresser à un médecin ou pharmacien. |
| *sont définies comme vulnérables, les personnes suivantes : nourrissons, jeunes enfants, femmes enceintes, personnes âgées, asthmatiques, personnes atteintes de maladies cardiovasculaire, d'insuffisance respiratoire ou de fortes allergies | |

Les mesures de H₂S dans l'air sont réalisées soit par des **méthodes par prélèvement et analyse en différé au laboratoire**, donnant ainsi des mesures de concentrations intégrées sur la durée du prélèvement, soit par des **méthodes automatiques** donnant des mesures de concentrations en temps réel ou en quasi-temps réel. Par conséquent, il est essentiel de réaliser une évaluation complète de la fiabilité des méthodes utilisées pour déterminer les concentrations en H₂S dans l'air sur une large gamme de concentrations. Cette évaluation est nécessaire dans le but d'identifier la méthode ou le type de méthode les plus adaptées pour la surveillance à effectuer. Des paramètres tels que les limites de détection, les durées d'intégration ou les paramètres de mise en œuvre sur le terrain, la couverture temporelle, les coûts sont autant d'éléments à prendre en compte.

2. METHODES INTEGREES¹⁰

Dans le cas de la mise en application d'une méthode dite « intégrée », le H₂S présent dans l'air peut être piégé sur un adsorbant solide ou un échantillon de l'air à analyser être prélevé dans un conteneur (comme par exemple ceux appelés « canister »).

2.1 Méthodes par prélèvement actif ou passif sur un adsorbant

2.1.1 Méthodes par prélèvement actif

Le prélèvement actif est réalisé par pompage de l'air à échantillonner à travers un tube contenant un ou plusieurs adsorbants. Les méthodes par prélèvement actif ci-après sont recensées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Méthodes de prélèvement actif sur adsorbant

| | Prélèvement | Analyse |
|------------------|--|--|
| <i>Méthode 1</i> | Prélèvement au travers d'un échantillonneur (protégé de la lumière), constitué d'un tampon en cellulose humidifié juste avant le prélèvement (pour stabiliser l'hygrométrie) et de deux filtres en fibre de quartz imprégnés d'acétate de cadmium | Désorption du sulfure de cadmium formé sur les filtres à l'aide de dichlorhydrate de N,N-diméthyl-1,4-phénylènediamine en milieu acide, en présence de chlorure ferrique. Dosage du bleu de méthylène formé par spectrophotométrie |
| <i>Méthode 2</i> | Prélèvement au travers d'un échantillonneur spécial, comprenant un filtre (de diamètre 13 mm) en fibre de verre imprégné de carbonate de sodium (pour supprimer une possible interférence par le dioxyde de soufre) suivi d'un tube rempli de gel de silice traité au nitrate d'argent | Extraction du sulfure d'argent, formé sur le gel de silice, par un mélange de cyanure de sodium et de soude puis conversion du sulfure en sulfate à l'aide de peroxyde d'hydrogène. Analyse du sulfate par chromatographie ionique avec détection conductimétrique |
| <i>Méthode 3</i> | Prélèvement au travers d'un échantillonneur constitué d'un préfiltre en polymère fluoré (PTFE) suivi d'un tube rempli de deux plages (400 mg/200 mg) de charbon actif | Extraction du sulfure et conversion en sulfate par un mélange d'ammoniaque et de peroxyde d'hydrogène. Analyse du sulfate par chromatographie ionique avec détection conductimétrique |
| <i>Méthode 4</i> | Utilisation d'un tube réactif colorimétrique | Colorimétrie |

Un exemple de dispositif de prélèvement utilisée pour la méthode 1 est présenté ci-après (cassette Eurofins).

¹⁰ Pour de plus amples informations sur les méthodes intégrées, le lecteur est invité à prendre contact préférentiellement avec le LCSQA-Ineris

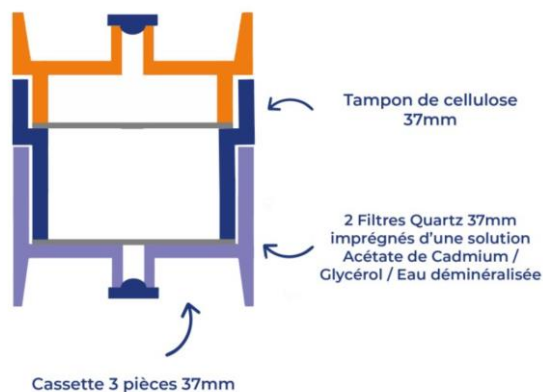


Figure 1 : Exemple de support de prélèvement par filtres de quartz (Source : Eurofins)

Les méthodes 1 à 3 sont employées dans le domaine de l'exposition professionnelle et sont donc adaptées pour le contrôle des VLEP (15 minutes et 8 heures). Les limites de quantification observées sont à minima de 10% de la VLEP (limites variables en fonction des laboratoires d'analyses). Elles sont donc de l'ordre de 0,5 ppm.

Au niveau de la conservation, les supports doivent être mis à l'abri de la lumière après le prélèvement et conservés au frais. La durée de conservation est de 7 jours.

La méthode 4 fait appel à un tube colorimétrique placé dans une pompe manuelle. Les gammes de tubes sont nombreuses et la sélection va dépendre du niveau de concentration attendue (possibilité de couvrir de 1 à 4000 ppm). Cette méthode est néanmoins indicative sur le terrain.

2.1.2 Méthodes par prélèvement passif

Le prélèvement passif dont le principe est basé sur la diffusion moléculaire sur un milieu adapté au piégeage de l'hydrogène sulfuré, est réalisé à l'aide d'un préleveur à diffusion au travers d'un corps poreux. La cartouche du préleveur passif est en polypropylène microporeux imprégnée d'acétate de zinc. Le H₂S est chimiabsorbé sous forme de sulfure de zinc stable.

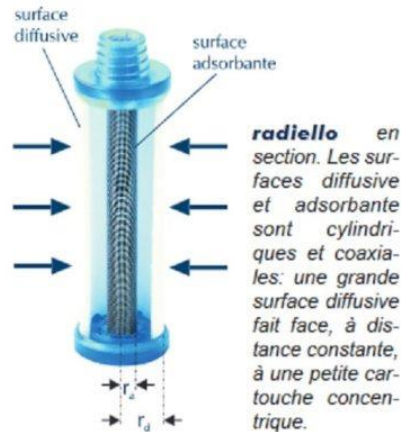


Figure 2 : Exemple de préleveur à diffusion radiale (Radiello®, Source : SigmaAldrich)

Les ions sulfures sont récupérés avec de l'eau en présence d'un oxydant, tel que le chlorure ferrique, et dans un milieu très acide, ils réagissent avec les ions de N,N-diméthyl-p-phénylènediammonium en produisant du bleu de méthylène dont la concentration est mesurée par spectrophotométrie visible.

Le manuel Radiello indique que le débit de piégeage Q_{298} à 298 K (25°C) et à 1013 hPa est de $0,096 \pm 0,005$ ng/ppb/min. Ce débit est néanmoins fonction de la température extérieure et du temps d'exposition. Par contre, l'humidité relative et la vitesse de l'air, dans les intervalles respectifs 15-90 % et 0,1-10 m/s, n'ont pas d'influence.

Le piégeage est linéaire dans l'étendue 2000 - 50 000 000 ppb/min d'hydrogène sulfuré. Connaissant ces paramètres et après analyse de la quantité de composé cible absorbé, il est possible de déterminer une concentration moyenne ambiante pour des expositions de 1 heure à 15 jours.

Les avantages de cette méthode résident dans sa simplicité d'utilisation et dans son coût relativement faible qui permettent le déploiement de plusieurs préleveurs passifs autour d'une zone d'étude (voir Tableau 2).

Selon les durées d'exposition des préleveurs passifs et de la température d'exposition, il est possible d'obtenir une précision de l'ordre de $0,0001$ mg/m³ sur une gamme allant de 0 à 1 000 mg/m³.

La limite de détection est variable selon la durée d'exposition :

- 30 ppb pour une durée d'une heure,
- 1 ppb pour une durée de 24h,
- 0,1 ppb pour une durée de 7 jours.

Les préleveurs sont stables au moins 12 mois avant l'utilisation et six mois après l'exposition. Il est recommandé lors d'une campagne de mesures de ne pas utiliser tous les tubes d'un même lot et d'effectuer 2-3 blancs.

2.2 Méthode par prélèvement actif dans une solution (barbotage)

L' H_2S peut être prélevé par absorption dans une solution d'acétate de cadmium pour former un précipité de sulfure de cadmium. Les durées de prélèvement dépendent en premier lieu du seuil de quantification analytique à atteindre et seront réglées en fonction des concentrations des solutions d'absorption, des volumes de ces solutions dans les barboteurs. La présence d'autres composés soufrés (notamment les sulfures) interférera lors de l'analyse réalisée par spectrophotométrie dans l'UV-visible.

2.3 Méthode par prélèvement actif dans un conteneur

2.3.1 Prélèvement dans un canister

L' H_2S peut être prélevé via l'utilisation d'un canister. La durée de prélèvement peut varier de quelques dizaines de secondes à plusieurs heures. Les canisters commercialement disponibles ont des volumes compris entre 1 et 6 litres. Le canister de 6 litres est fréquemment utilisé pour des prélèvements d'air ambiant nécessitant une intégration temporelle. Les canisters de plus petit volume sont utilisés pour des effluents gazeux de concentrations plus élevées.

Ce dispositif est assez simple d'utilisation et ne nécessite pas l'utilisation d'une pompe de prélèvement. L'utilisation d'un canister permet l'analyse de l' H_2S sur une large gamme de concentration (de quelques ppt à plusieurs centaines de ppb).



Figure 3 : Exemple de canister

Le seuil de quantification de la méthode par canister est de l'ordre du ppb.

Si de l'humidité est présente lors du prélèvement, le risque est de sous-estimer les concentrations mesurées.

Le canister, une fois sous vide peut être conservé environ 6 mois avant utilisation. L'analyse est réalisée en différé en laboratoire sous un mois au maximum.

2.3.2 Prélèvement actif sur sac d'échantillonnage

Le sac d'échantillonnage est bien adapté au prélèvement d' H_2S (et composés soufrés en général) sous réserve que le raccord ne soit pas métallique mais avec des propriétés permettant d'éviter un recouvrement inadéquat (selon norme NF EN 13725 – concentration d'odeurs). Les sacs ont généralement un volume de 1 à 10 litres.



Figure 4 : Exemple de sacs d'échantillonnage (sac Tedlar – Nutech)

Comme pour le canister, la gamme de concentration de la méthode est très large (ppt à ppb). En présence d'humidité, le risque est de sous-estimer les concentrations.

Le sac sera conservé à température ambiante et à l'abri de la lumière. L'analyse devra être réalisée dans les plus brefs délais (dans l'idéal, dans un délai inférieur à 24h).

3. METHODES AUTOMATIQUES¹¹

3.1 Analyseurs par chromatographie en phase gazeuse

La détermination du H_2S peut être faite directement par chromatographie en phase gazeuse à détection par photométrie de flamme. L'étalonnage de l'appareil permet la détermination quantitative du H_2S . En fonction de l'appareil utilisé et des gaz étalons disponibles, d'autres espèces soufrées peuvent être mesurées, à savoir : méthylmercaptan, éthylmercaptan, diméthylsulfure, diméthyldisulfure, etc.

Le seuil de quantification de la méthode est de l'ordre de 5 ppb. Cette méthode garantit notamment une identification et quantification du H_2S à des niveaux de concentrations pertinents et en accord avec le seuil olfactif.

¹¹ Pour de plus amples informations sur les méthodes automatiques utilisant un analyseur par chromatographie en phase gazeuse, le lecteur est invité à prendre contact préférentiellement avec le LCSQA-Ineris. Pour les autres méthodes, le lecteur pourra prendre contact avec le LCSQA-IMT Nord Europe.

La méthode étant spécifique, le risque d'interférence est très limité. Néanmoins, lors des mesures, il convient de surveiller l'humidité de l'air qui peut perturber les résultats (sous-estimation).

Cette méthode peut également être utilisée sur le terrain (hors du laboratoire). L'utilisation d'un tel appareil nécessite une logistique importante avec un véhicule adapté permettant l'installation d'une baie pour analyseurs et le stockage des gaz étalon. Il est également impératif de disposer d'un apport d'électricité. Lors des mesures sur site, l'appareil est étalonné quotidiennement, de préférence avant et après les périodes de mesures, entraînant une contrainte supplémentaire sur site.

Cet appareil permet de réaliser des suivis en continu et ainsi de pouvoir interpréter les résultats en fonction des variations de fonctionnement d'un site par exemple. L'appareil séquentiel équipé d'un système d'échantillonnage continu permet une analyse directe en semi-continu selon un cycle d'une durée d'environ 10-15 minutes.

3.2 Analyseurs automatiques par conversion catalytique

Ces analyseurs par conversion catalytique reposent sur l'oxydation thermique de H₂S en SO₂ en présence d'un catalyseur chauffé (T=315°C – 400 °C) suivi d'une détection par fluorescence UV (voir Figure 5). Ce type d'analyseurs est souvent utilisé pour les mesures en air ambiant (voir Tableau 1). Dans ces analyseurs, un scrubber est utilisé avant l'étape d'oxydation thermique pour éliminer tout le SO₂ présent et permettre uniquement aux molécules de H₂S d'entrer dans la chambre de conversion. La concentration de SO₂ résultant de l'oxydation de H₂S (comme indiqué dans l'Eq. 1) est quantifiée ensuite par fluorescence UV. Les molécules de SO₂ absorbent les rayons UV à une longueur d'onde de 214 nm, les amenant dans un état excité. Lorsque les molécules de SO₂* reviennent à leur état normal, elles émettent des photons à une longueur d'onde de 330 nm (conformément à l'Eq. 2), qui sont ensuite détectés par une cellule de détection (comme décrit dans l'Eq. 3). En résumé, Les processus chimiques impliqués dans la détection de H₂S sont les suivants :

- Conversion catalytique (T = 315 °C) : $2H_2S + 3O_2 \xrightarrow{\text{Chaleur}} 2SO_2 + 2H_2O$ Eq. 1
- Excitation par absorption d'UV à $\lambda = 214 \text{ nm}$: $SO_2 + h\nu (214 \text{ nm}) \rightarrow SO_2^*$ Eq. 2
- Retour à l'état de plus faible énergie : $SO_2^* \rightarrow SO_2 + h\nu (330 \text{ nm})$ Eq. 3

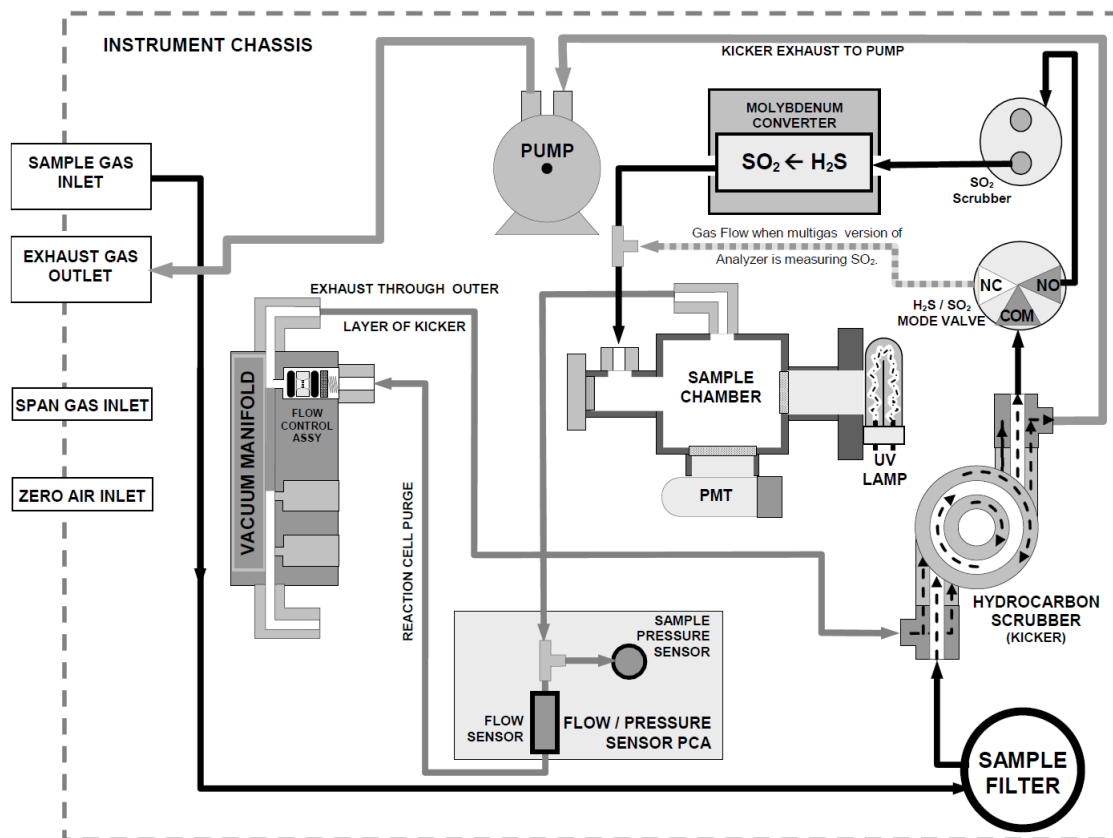


Figure 5 : Schéma synoptique d'une configuration standard de l'analyseur à conversion catalytique Teledyne API-T101 (d'après le Manuel d'utilisation de T101).

A ce jour, la littérature scientifique concernant l'étude de ce type d'analyseurs est assez peu riche. Les études de Bluhme et al. (2016) et de Venturi et al. (2016) ont toutes deux utilisé le modèle 450i de Thermo Scientific. L'étude de Bluhme et al. (2016) met en évidence **l'humidité comme paramètre interférent majeur** de la mesure de H₂S par ce type d'analyseur et estime que **l'eau présente un effet inhibiteur du catalyseur induisant une diminution de l'efficacité de la conversion de H₂S en SO₂**. Par ailleurs, le guide pour l'utilisation et le suivi de l'assurance et du contrôle qualité (SOP, *standard operation procedure*) du modèle T101 de Teledyne API rédigé par l'US-EPA (Sumner et al., 2005) met en évidence **l'interférence d'autres composés soufrés** en présence de 100 ppb de H₂S (comme indiqué dans le

Tableau 77). Par exemple, le méthylmercaptan à une concentration de 100 ppb provoque une surestimation de +33% des concentrations en H₂S mesurés par l'instrument. Cet effet, se reproduit pour l'ensemble des composés soufrés réduits et l'oxysulfure de carbone testés dans l'étude mais avec des surestimations variables. En revanche, le SO₂, un mélange d'alcane ou l'ammoniac n'ont aucun effet notable sur la réponse de l'instrument.

Tableau 7 : Evaluation des interférences (source : SOP, US-EPA)

| Interférant | [Interférant] (ppb) | Interférences (%) | |
|---|---------------------|-------------------|--|
| | | Matrice air zéro | En présence de 100 ppbv H ₂ S |
| SO ₂ | 100 | 0 | 0 |
| Oxysulfure de carbone (OCS) | 100 | 20 | 6 |
| Disulfure de carbone (CS ₂) | 100 | 6 | 9 |
| Méthylmercaptan | 100 | 33 | 33 |
| Sulfure de diméthyle | 100 | 12 | 12 |
| Mélange de composés hydrocarbonés (alcanes C1 à C6) | 500 (totale) | 0 | 0 |
| NH ₃ | 500 | 0 | 0 |

3.3 Spectroscopie laser

La littérature scientifique sur la mesure de H₂S par spectroscopie laser concerne plus particulièrement les mesures à l'émission (cheminée). Les travaux recensés visent généralement la gamme spectrale du proche-infrarouge (1,57 µm) (Chen et al., 2008 ; Szabó et al., 2013 ; Weldon et al., 1995 ; Wu et al., 2015) avec des concentrations minimales détectées de quelques ppm. Dans le but d'améliorer la sensibilité de la mesure, les études récentes s'orientent vers l'absorption dans le domaine du moyen-infrarouge (8 µm) (Helman et al., 2017 ; Moser et al., 2016 ; Nikodem et al., 2017). Dans ce domaine d'absorption, les concentrations minimales détectées sont de l'ordre de quelques centaines de ppb. A l'échelle du laboratoire, un dispositif permettant la détection de 140 ppb de H₂S (Figure 66) a été réalisé en utilisant une source laser à cascade quantique (QCL). Les rayons émis par la source ont été conduits à travers une cellule multi-passage avec un trajet optique équivalent de 76 m.

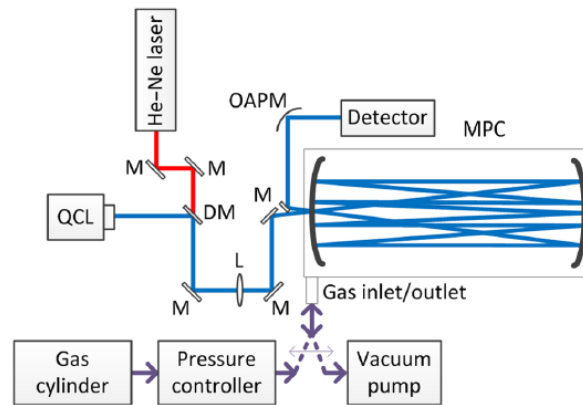


Figure 6 : Schéma d'illustration d'un dispositif expérimental adapté à la mesure d'absorption par spectroscopie laser dans le moyen infra-rouge (Nikodem et al., 2017) - QCL : Laser à cascade quantique, M : Miroir, DM : Miroir Dichroïque, OAPM : Miroir parabolique hors d'axe, L : Lentille (focale de 500 mm), MPC : cellule multi-passages

Sur le marché, il existe actuellement des analyseurs basés sur la spectroscopie d'absorption laser destinés à la mesure du H₂S dans le gaz naturel, les mesures à l'émission, ainsi qu'à la surveillance de la qualité de l'air (voir Tableau 8). Les modèles G2204 proposé par Picarro¹² et le H2SN-911 proposé par ABB Inc.¹³ sont adaptés à la surveillance de la qualité de l'air ambiant et permettent d'atteindre des limites de détection meilleure que 5 ppb (1 σ , 100 s). Pour atteindre de telles sensibilités, ces analyseurs disposent d'une cavité optique de haute finesse qui permet d'allonger le trajet optique effectif jusqu'à plusieurs km (principe CRDS, ICOS, CEAS¹⁴, etc.). A noter que le modèle Picarro G2204 a été employé comme instrument de référence lors d'une campagne de terrain menée dans le bassin de l'Unta (US) pendant l'hiver 2013. Cette campagne avait pour objectif de comparer et de valider les mesures réalisées par deux instruments PTR-MS différents (Li et al., 2014). Les concentrations en H₂S mesurées au cours de cette campagne étaient de l'ordre de 0,6 \pm 0,3 ppbv, avec un faible effet relevé de l'humidité sur les mesures de H₂S.

¹² https://www.picarro.com/support/library/documents/g2204_analyzer_datasheet

¹³ https://www.lgrinc.com/documents/H2S_Datasheet2019.pdf

¹⁴ CRDS : Cavity RingDown Spectroscopy (principe Picarro), ICOS : Integrated Cavity Output Spectroscopy (principe LGR) et CEAS : Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy

Tableau 8 : Analyseurs automatiques de H₂S commerciaux

| Modèle | Fabriquant | Principe de fonctionnement | Domaine d'application | Gamme de concentration (ppm) | Limite de détection (ppb) | Temps de réponse (s) | Interférents probables (>10%) |
|---|------------------------|----------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------|--|
| T101 | Teledyne-API | Conversion catalytique | Air ambiant | 0 – 10 | 0,4 | < 180 | Probables (> 10%) : Méthylmercaptan, DMS, H ₂ O Potentiels (5-10%) : COS, CS ₂ |
| 6400T-H2S | Teledyne-API | Conversion catalytique | Air ambiant | 0 – 0,05 0 – 10 | 0,4 | < 120 | - |
| 450 i | Thermoscientific | Conversion catalytique | Air ambiant | 0 – 100 | < 6 | < 120 | H ₂ O* |
| AQMS-550 | Focused Photonics inc. | Conversion catalytique | Air ambiant | 0 – 10 | 0,4 | < 150 | - |
| CTRS- AF22M | Envea | Conversion catalytique | Air ambiant | 0 – 10 | < 0,4 | < 120 | - |
| Serinus 51 | ECOTECH | Conversion catalytique | Air ambiant | 0 – 2 0 – 20 | 0,3 | - | - |
| Serinus 55 | ECOTECH | Conversion catalytique | Air ambiant | 0 – 2 | < 0,3 | 60 (t ₉₅) | - |
| EC9852 avec un convertisseur externe H2S-1100 ou HTO1000 | ECOTECH | Conversion catalytique | Air ambiant | 0 – 2 | 0,5 (avec un Filtre Kalman) | 120 (t ₉₅) | - |

| Modèle | Fabriquant | Principe de fonctionnement | Domaine d'application | Gamme de concentration (ppm) | Limite de détection (ppb) | Temps de réponse (s) | Interférents probables (>10%) |
|----------------------|------------------------|--|---------------------------------------|--|---------------------------|----------------------|--------------------------------|
| APSA-370/CU-1 | HORIBA, Ltd. | Conversion catalytique | Air ambiant | 0 – 0,1 0 – 0,2 0 – 0,5 0 – 1 | 1 | < 180 | 2 % H ₂ O |
| Jerome J605 | Brookfield AMETEK | Gold Film | Air Ambiant | 0,003 – 10 | < 3 | < 53 | Peut-être les produits chlorés |
| Jerome J651 | | | | 0,003 – 50 | < 3 | - | Peut-être les produits chlorés |
| Jerome J631-X | | | | 0,003 – 50 | < 3 | < 30 | Peut-être les produits chlorés |
| H2SN-927 | Los Gatos Research-ABB | Off-axis ICOS (proche IR) | Air ambiant/ Emission de cheminée | 0 – 500 | < 20 | < 15 | - |
| H2SN-911 | | | Air ambiant/ Emission de cheminée | 0 – 500 | < 20 | < 15 | - |
| U-H2SN-915 | | | Air ambiant/ Emission de cheminée | 0 – 500 | < 20 | < 15 | - |
| ProCeas H2S | AP2E-Durag | OFCEAS (proche IR) | Gaz naturel | 0 – 50 | 2 | < 10 | - |
| G2204 | Picarro | CRDS (proche IR) | Air ambiant / Procédés industriels | 0 – 300 | 3 | < 10 | - |
| GPro 500 | Mettler Toledo | Spectroscopie par diode laser accordable (TDL) | Mesure à l'émission | 0 – 500 | 2000 | < 4 | - |

| Modèle | Fabriquant | Principe de fonctionnement | Domaine d'application | Gamme de concentration (ppm) | Limite de détection (ppb) | Temps de réponse (s) | Interférents probables (>10%) |
|--|---------------------------------------|----------------------------|--|---|---------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| Gasbroad-3000UV-H2S | Hubei Cubic-Ruiyi Instrument Co., Ltd | UV DOAS | Biogaz | 0 – 500 0 – 5000 | - | < 60 | - |
| TISOMIC | Hobré instruments B.V. | Mesure Photo-acoustique | Industries des gaz de procédés | 0 – 100 | - | < 180 | - |
| PT605 | PEMTECH | Electrochimique | Biogaz / Procédés industriels | 0 – 25 0 – 50 0 – 100 0 – 2000 | - | < 25 (t ₅₀) | - |
| ULTRAMAT 23 | Siemens | Electrochimique | Biogaz / Procédés industriels | 0 – 5 0 – 50 0 – 5000 | - | < 80 | Produits chlorés et soufrés |
| MIDAS-K-H2S MIDAS-E-H2S MIDAS-S-H2S | Honeywell | Electrochimique | Air ambiant d'une installation de production | 0 – 40 | - | < 10 | - |
| AMI 3010BR | AMI (Advanced Micro Instruments) | Technologie brevetée | - | 0 – 200 | 50 | < 120 | Méthylmercaptan SO ₂ |

*Selon l'étude de Bluhme et al. (2016).

4. CAPTEURS/SYSTEMES CAPTEURS^{15,16}

Les systèmes capteurs employés pour la mesure de H₂S sont constitués pour la grande majorité de cellules électrochimiques (EC) et dans une moindre mesure de semi-conducteurs à oxydes métalliques (MOx). Néanmoins, des études ont porté sur d'autres types de capteurs tels que les matériaux à base de nanotubes de carbone fonctionnalisés et les matériaux polymères. Sont décrits, ci-après, les divers types de capteurs utilisés pour la mesure de H₂S.

4.1 Cellules électrochimiques

Les cellules électrochimiques sont basées sur le principe de la pile électrochimique. Sur le marché, la majorité des capteurs électrochimiques sont constitués d'une électrode de mesure, d'une contre-électrode, ainsi que d'une troisième électrode de référence pour éviter la dérive des mesures. Ce principe est présenté sur la Figure 77. Certains capteurs comportent même une quatrième électrode pour surveiller les modifications physiques et la dérive dans l'architecture du capteur, comme c'est le cas du capteur H₂S-B4 d'AlphaSense qui possède quatre électrodes (voir Tableau 9). L'H₂S subit une réaction d'oxydation à la surface de l'électrode de travail, et la différence de potentiel entre cette électrode et l'électrode de référence est proportionnelle à la concentration en H₂S.

Cependant, pour fonctionner correctement, ces cellules électrochimiques nécessitent une concentration minimale d'oxygène. D'un point de vue métrologique, ces capteurs présentent une sélectivité partielle, des limites de détection généralement situées entre quelques dizaines de ppb et 1 ppm, des temps de réponse de quelques secondes et des durées de vie de plusieurs mois (INRS ED 6088). Concernant les interférents, la littérature scientifique est relativement pauvre sur ce sujet. Cependant, une étude réalisée par l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) (Austin et al., 2003) sur quelques modèles commercialisés a mis en évidence des différences significatives dans la sensibilité aux substances interférentes qui pourraient être présentes dans les milieux de travail. Une réponse maximale générée par un mélange de 20 ppmv de chacun des composés : sulfure dihydrogène, diméthylmercaptan, diméthylsulfure et diméthyldisulfure en l'absence d'H₂S dépassait les 100% de la VEMP (Valeur d'exposition moyenne pondérée de 10 ppmv) du composé cible sur le modèle Toxilog.

¹⁵ La définition actuelle donnée au terme « capteur » est la suivante : « Dispositif équipé d'au moins un élément sensible servant à la prise d'informations relatives à la grandeur à mesurer ainsi que d'un système électronique pour l'acquisition et le traitement de données ». L'élément sensible correspond au dispositif intégré au capteur permettant d'obtenir un signal associable à la concentration d'un polluant recherché dans l'air.

La définition pour le terme « système capteurs » est la suivante : « Matériel intégrant au moins un capteur (ou un élément sensible) et un logiciel pour détecter une quantité et/ou mesurer une concentration de composés (gaz, aérosol) sur un pas de temps prédéfini ».

¹⁶ Pour de plus amples informations sur les méthodes capteurs/systèmes capteurs, le lecteur est invité à prendre contact préférentiellement avec le LCSQA-IMT Nord Europe

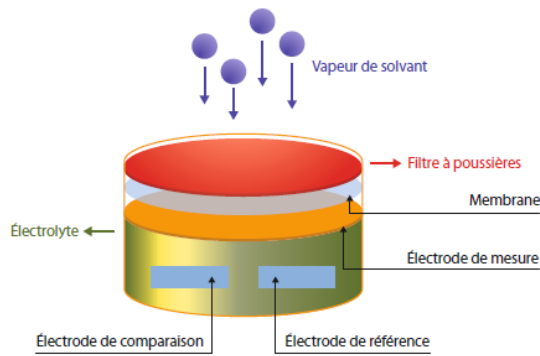


Figure 7 : Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule électrochimique (Source : INRS ED 6088)

4.2 Capteurs résistifs

4.2.1 Principe de base

Le principe de fonctionnement des capteurs résistifs à base de semi-conducteurs, illustré dans la Figure 88, repose sur la variation de la résistance du semi-conducteur suite à une interaction gaz-surface. Cette interaction étant fonction de la température, un chauffage est généralement intégré au dispositif. Ces capteurs s'avèrent être prometteurs pour la détection de H_2S ; un choix judicieux du semi-conducteur associé à des conditions de fonctionnement optimisées permet d'orienter la détection vers un polluant, même si la sélectivité et la stabilité restent leurs points faibles.

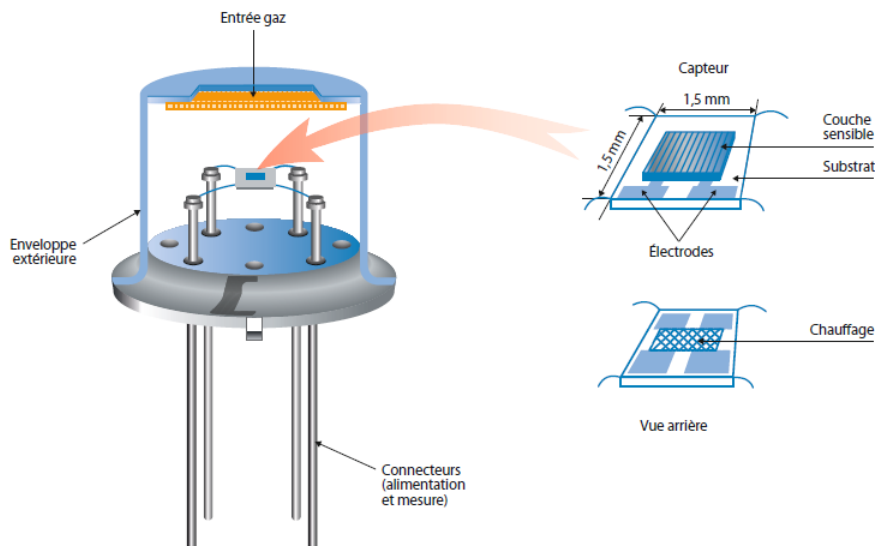


Figure 8 : Schéma de principe de fonctionnement d'un capteur à semi-conducteur (INRS ED6088)

4.2.2 MO_x

Les éléments sensibles étudiés pour la détection de H₂S sont notamment les oxydes métalliques suivants : Fe₂O₃, SnO₂, WO₃, ZnO, In₂O₃, CeO₂ et YMnO₃ (Llobet et al., 2017). La revue de Llobet et al. (2017), montre que seulement 8 des 35 études recensées sur les oxydes métalliques (soit 22 %) ont été réalisées à température ambiante. Par ailleurs, une disparité des gammes de concentrations étudiées (20 ppb à 2500 ppm) ainsi que des limites de détection très hétérogènes allant de 1 ppb à 50 ppm ont été reportées. Le temps de réponse de ce type de capteurs est généralement ≤ 1 min néanmoins, 11 % des études recensées reportent un temps de réponse ≥ 10 minutes. Les principaux facteurs d'influence sont l'humidité et les interférents chimiques. L'étude de Ionescu et al. (2005) souligne une perte de réponse en passant de conditions sèches à des conditions humides (Ionescu et al., 2005). L'éthanol, le NH₃ et le gaz de pétrole liquéfié (GPL) sont les interférents fréquemment reportés. Cependant, d'autres interférents comme le CO, l'hydrogène, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le méthanol, le NO ou le NO₂ ont été également identifiés (Llobet et al., 2017).

4.2.3 Autres matériaux

Des travaux ont porté sur les matériaux à base de nanotubes de carbone fonctionnalisés tels que les nanotubes multiparois (*Multi Walled Carbon NanoTubes*) ou monoparois (*Single Walled Carbon NanoTubes*) utilisant le graphène et ses dérivés notamment, l'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène réduit (rGO). Même si ces matériaux montrent un potentiel pour la mesure du H₂S avec une bonne limite de détection de l'ordre de 1 ppb (Zhou et al., 2013), le recouvrement de la ligne de base, l'instabilité de la réponse et l'influence significative de l'humidité, du NH₃ ou du NO₂ restent leurs points faibles (Llobet et al., 2017). Par ailleurs, l'utilisation de matériaux polymères, tels que la polyaniline (PANI) pour la détection de H₂S a été investiguée (Duc et al., 2020). L'intérêt majeur de ce type de matériau semi-conducteur réside dans sa très bonne sensibilité et sa facilité de mise en œuvre à température ambiante. Cependant, le manque de répétabilité due notamment à l'influence de l'humidité relative et à l'empoisonnement du matériau par adsorption irréversible de H₂S constitue un point faible.

4.3 Autres types de capteurs

D'autres travaux ont porté sur l'utilisation de capteur à base d'acétate de cuivre (Sarfraz et al., 2014 ; Sarfraz et al., 2012). Les principaux avantages de ce type de capteurs sont les bonnes sensibilité, sélectivité et répétabilité. Ces capteurs sont facilement utilisables à température ambiante et peuvent être utilisés comme indicateur optique. Suite à l'interaction du H₂S avec l'élément sensible, le film d'acétate de cuivre initialement vert vire au noir/gris foncé (formation de Cu₂S) ou indigo (formation de CuS) selon l'espèce formée. Néanmoins, le temps de réponse de ce type de capteurs est fonction de l'humidité relative, un temps de réponse allant de 3 min (HR=80 %) à 35 min (HR=22 %) a été observé (Sarfraz et al., 2014).

Les capteurs (ou éléments sensibles) et systèmes capteurs actuellement disponibles sur le marché visant la détection de H₂S sont présentés respectivement dans les Tableau 99 et

Tableau 1010.

Tableau 9 : Liste non exhaustive d'éléments sensibles au H₂S disponibles sur le marché

| Modèle | Fabriquant | Sensibilité (nA/ppm) | Gamme de détection (ppm) | Temps de réponse (s) | Interférents probables (≥ 10 %) | Interférents potentiels (5 - 10 %) | Prix (HT) | Site internet des fournisseurs |
|------------------------------------|----------------|----------------------|--------------------------|----------------------|---|------------------------------------|-----------|---|
| H2S-D4 | AlphaSense | 110 – 170 | 0 – 100 | < 25 | NO, NO ₂ , Cl ₂ , SO ₂ | - | - | https://www.alphasense.com/products/hydrogen-sulfide-safety/ |
| H2S-BH | | 1400 – 2200 | 0 – 50 | < 55 | NO ₂ , Cl ₂ , SO ₂ | - | 850 € | |
| H ₂ S-BE | | 80 – 140 | 0 – 2000 | < 50 | NO ₂ , Cl ₂ , SO ₂ | NO | 900 € | |
| H2S-B4 | | 550 – 900 | 0 – 100 | < 60 | NO, Cl ₂ , SO ₂ | NO ₂ | - | |
| H2S-B1 | | 300 – 525 | 0 – 200 | < 55 | NO, NO ₂ , Cl ₂ , SO ₂ | | 750 € | |
| H2S-AH | | 900 – 1500 | 0 – 50 | < 30 | NO ₂ , Cl ₂ | SO ₂ | - | |
| H2S-AE | | 65 – 125 | 0 – 2000 | < 25 | NO, NO ₂ , Cl ₂ , SO ₂ | | - | |
| H2S-A4 | | 1400 – 2200 | 0 – 50 | < 60 | NO ₂ , SO ₂ | Cl ₂ | - | |
| H2S-A1 | | 550 – 900 | 0 – 100 | < 35 | NO ₂ , Cl ₂ | CO, SO ₂ | - | |
| FECS50-100 | Figaro - TGS | 700 | 0 – 100 | < 30 | - | CO | - | https://www.figarosensor.com/product/search.html?offset=0&limit=100&keyword=fecs50-100&x=0&y=0 |
| SGX-4DT (DUAL CO H ₂ S) | SGX-SensorTech | 775 ± 275 | 0 – 200 | < 30 | SO ₂ | - | - | |
| SGX-4H ₂ S-300 | | 700 ± 250 | 0 – 300 | < 30 | - | NO ₂ | - | |
| SGX-7H ₂ S-200 | | 370 ± 100 | 0 – 200 | < 40 | SO ₂ | NO ₂ | | |
| EC4-100-H ₂ S | | 600 – 1000 | 0 – 100 | < 35 | SO ₂ , NO ₂ | - | - | |

| Modèle | Fabriquant | Sensibilité (nA/ppm) | Gamme de détection (ppm) | Temps de réponse (s) | Interférents probables (≥ 10 %) | Interférents potentiels (5 - 10 %) | Prix (HT) | Site internet des fournisseurs |
|------------------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|-------------------------------------|---|------------------------------------|-----------|--|
| EC4-1000-H ₂ S | | 50 – 130 | 0 – 1000 | < 45 | - | - | - | https://www.sgxsensortech.com/sensor-selector/ |
| SGX-7H ₂ S-100 | | 1700 ± 400 | 0 – 100 | < 60 | SO ₂ | NO ₂ | - | |
| SGX-4H ₂ S-100 | | 1200 ± 250 | 0 – 100 | < 30 | NO ₂ | SO ₂ | - | |
| MicroCel HS | City Technology, Inc. | 105 ± 25 | 0 - 100 | < 40 | SO ₂ , NO ₂ | - | - | https://euro-gasman.com/?s=h2S&post_type=product&search-type=gas https://sps.honeywell.com/us/en/products/advanced-sensing/industrial-sensing/industrial-sensors/industrial-gas-sensors?utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_campaign=22-sps-ast-industrial-gas |
| 4HS+ | | 700 ± 150 | 0 – 100 | 20 | - | - | - | |
| 4COSH Dual Gas CO/H ₂ S | | 775 ± 275 | 0 – 200 | < 35 | SO ₂ , NO ₂ | - | - | |
| 3HH | | 170 ± 30 | 0 – 50 | < 30 | SO ₂ , NO ₂ | Cl ₂ | - | |
| 3H | | 370 ± 70 | 0 – 200 | < 35 | SO ₂ , NO ₂ | Cl ₂ , HCN | - | |
| 3HHLM | | 170 ± 30 | 0 – 50 | < 30 | - | - | - | |
| 3HLM | | 370 ± 70 | 0 – 200 | < 70 | SO ₂ , NO ₂ | Cl ₂ , HCN | - | |
| 4H | | 1200 ± 250 | 0 – 200 | < 30 | SO ₂ , NO ₂ | - | - | |
| 4HLM | | 1200 ± 250 | 0 – 100 | < 30 | SO ₂ , NO ₂ | - | - | |
| 4HS-LM | | 700 ± 150 | 0 – 100 | ≤ 30 | SO ₂ , NO ₂ | - | - | |
| 1H ₂ S | | 175 ± 35 | 0,5 – 200 | < 30 | SO ₂ | - | - | |
| 7HH | | 170 ± 30 | 0 – 50 | < 30 | SO ₂ , NO ₂ , | HCN, NO, Cl ₂ | - | |
| 7H | | 370 ± 70 | 0 – 200 | < 35 | SO ₂ , NO ₂ , | HCN, Cl ₂ | - | |
| 7HHLM | | 170 ± 30 | 0 – 50 | < 30 | SO ₂ , NO ₂ , | HCN, Cl ₂ | 700€ | |
| 7H/LM | 370 ± 30 | 0 – 200 | < 35 | SO ₂ , NO ₂ , | HCN, Cl ₂ | - | | |
| Citytech H ₂ S 2E 50 S | | 380 ± 80 | 0 – 50 | < 30 | NO ₂ , Cl ₂ , SO ₂ | - | - | |

| Modèle | Fabriquant | Sensibilité (nA/ppm) | Gamme de détection (ppm) | Temps de réponse (s) | Interférents probables ($\geq 10\%$) | Interférents potentiels (5 - 10 %) | Prix (HT) | Site internet des fournisseurs | |
|----------------------------|--------------|----------------------|--------------------------|----------------------|--|------------------------------------|-----------|---|---|
| Citytech H2S 2E 30 | | 60 \pm 30 | 0 – 30 | - | - | - | - | https://sps.honeywell.com/fr/fr/products/advanced-sensing-technologies/industrial-sensing/industrial-gas-sensors/sensoric | |
| Citytech H2S 2E 30 | | 100 \pm 30 | 0 – 30 | - | - | - | - | | |
| Citytech H2S 3E 100 | | 750 \pm 150 | 0 – 100 | < 30 | SO ₂ | HCN, isopropanol | - | | - |
| Citytech H2S 3E 100 S | | 750 \pm 150 | 0 – 100 | < 30 | Cl ₂ , NO ₂ | SO ₂ | - | | - |
| Citytech H2S 3E 2000 S | | 60 \pm 25 | 0 – 2000 | < 60 | - | - | - | | - |
| 3-H2S-100 | Honeywell | 800 \pm 200 | 0 – 100 | ≤ 30 | SO ₂ , NO ₂ | - | - | https://euro-gasman.com/?s=h2S&post_type=product&search_type=gas | |
| 4-H2S-100 | | 800 \pm 200 | 0 – 100 | ≤ 20 | SO ₂ , NO ₂ | - | - | | |
| 4-H2S-HR-100 | | 1300 \pm 300 | 0 – 100 | ≤ 30 | SO ₂ , NO ₂ | - | - | | |
| MINI-H2S-100 | | 170 \pm 50 | 0 – 100 | ≤ 30 | SO ₂ , NO ₂ , NO | - | - | | |
| 4-H2S-1000 | | 90 \pm 40 | 0 – 1000 | ≤ 45 | SO ₂ , NO ₂ , NO | - | - | | |
| 7-H2S-200 | | 370 \pm 70 | 0 - 200 | < 30 | SO ₂ , NO ₂ | - | - | | |
| H ₂ S SS SENSOR | | 150 \pm 30 | 0 – 100 | ≤ 30 | NO ₂ , Cl ₂ | - | - | | |
| ME4-H2S | Winsen | 80 \pm 15 | 0 – 100 | < 30 | HCHO, PH ₃ | Cl ₂ , SO ₂ | - | https://www.winsen-sensor.com/sensors/h2s-sensor/ | |
| ME3-H2S | | 80 \pm 15 | 0 – 100 | < 30 | HCHO, PH ₃ | Cl ₂ , SO ₂ | - | | |
| ZE03-H2S | | - | 0 – 100 | < 30 | - | - | - | | |
| 3SP_H2S_50 Package 110-303 | SPEC Sensors | 212 \pm 87 | 0 – 50 | < 15 | NO ₂ , O ₃ , Cl ₂ | SO ₂ | 20 | https://www.spec-sensors.com/product-category/gases/hydrogen-sulfide-h2s-sensors/ | |
| DGS-H2S | | - | 0 – 10 | < 30 | NO ₂ , Cl ₂ , O ₃ | SO ₂ | 150 \$ | | |
| ULPSM-H2S | | - | 0 – 50 | < 30 | NO ₂ , Cl ₂ , O ₃ | SO ₂ | 150 \$ | | |

| Modèle | Fabriquant | Sensibilité (nA/ppm) | Gamme de détection (ppm) | Temps de réponse (s) | Interférents probables (≥ 10 %) | Interférents potentiels (5 - 10 %) | Prix (HT) | Site internet des fournisseurs |
|--------------|------------|----------------------|--------------------------|----------------------|---|------------------------------------|-----------|---|
| H2S/M-100 | Membrapor | 700 ± 140 | 0 – 100 | < 25 | méthylmercaptan (MM), tertbutylmercaptan (TBM), SO ₂ | - | - | https://www.membrapor.ch/compact-gas-sensor/ |
| H2S/M-200-2E | | 250 ± 50 | 0 – 200 | < 25 | - | - | - | |
| H2S/M-2000 | | 50 ± 10 | 0 – 2000 | < 25 | SO ₂ , MM, TBM | - | - | |
| H2S/M-50 | | 1200 ± 250 | 0 – 50 | < 25 | MM, TBM | - | - | |
| H2S/M-500 | | 100 ± 20 | 0 – 500 | < 25 | MM, TBM | - | - | https://www.membrapor.ch/standard-gas-sensor/ |
| H2S/S-1000 | | 100 ± 20 | 0 – 1000 | < 40 | SO ₂ , NO ₂ | NO | - | |
| H2S/S-10000 | | 15 ± 5 | 0 – 10000 | < 40 | SO ₂ , NO ₂ | NO | - | |
| H2S/S-200 | | 370 ± 80 | 0 – 200 | < 40 | SO ₂ , NO ₂ | NO | - | |
| H2S/S-50 | | 1700 ± 300 | 0 – 50 | < 35 | SO ₂ , NO ₂ , MM, TBM | NO | - | |
| H2S/S-5000 | | 25 ± 5 | 0 – 5000 | < 60 | SO ₂ , NO ₂ | NO | - | |
| H2S/C-10 | | 4500 ± 1000 | 0 – 10 | < 35 | MM, TBM | - | - | |
| H2S/C-1000 | | 100 ± 20 | 0 – 1000 | < 35 | SO ₂ , NO ₂ , MM, TBM | NO | - | https://www.membrapor.ch/compact-gas-sensor/ |
| H2S/C-200 | | 370 ± 80 | 0 – 200 | < 35 | SO ₂ , NO ₂ , MM, TBM | NO | - | |
| H2S/C-2000 | | 50 ± 10 | 0 – 2000 | < 35 | SO ₂ , NO ₂ , MM, TBM | NO | - | |

| Modèle | Fabriquant | Sensibilité (nA/ppm) | Gamme de détection (ppm) | Temps de réponse (s) | Interférents probables ($\geq 10\%$) | Interférents potentiels (5 - 10 %) | Prix (HT) | Site internet des fournisseurs |
|-----------------------------|-------------------------------|----------------------|---|----------------------|---|------------------------------------|-----------|--|
| H2S/C-50 | | 1700 \pm 300 | 0 – 50 | < 35 | SO ₂ , NO ₂ , MM, TBM | NO | - | |
| H2S/C-5000 | | 26 \pm 6 | 0 – 5000 | < 35 | SO ₂ , NO ₂ , MM, TBM | NO | - | |
| H2S/CG-100 | | 550 \pm 110 | 0 – 100 | < 30 | SO ₂ , NO ₂ , MM, TBM | NO | - | |
| H2S/CG-100-4E | | 540 \pm 110 | 0 – 100 | < 30 | SO ₂ , NO ₂ , MM, TBM | NO | - | |
| H2S/CG-5000 | | 20 \pm 9 | 0 – 5000 | < 35 | SO ₂ , NO ₂ | NO | - | |
| H2S/CG-2000 | | 50 \pm 9 | 0 – 200 | < 30 | SO ₂ , NO ₂ | NO | - | |
| H2S/CG-5000-4E | | 25 \pm 6 | 0 – 5000 | < 35 | - | - | - | |
| TB600B-H2S-2 | Angst + Pfister | - | 0 – 2 | < 80 | - | - | - | Hydrogen sulfide (H2S) gas sensor modules - Gas sensor modules for industrial gases: Angst+Pfister Sensors and Power (angst-pfister.com) |
| TB200B-ES1-01/ES4 H2S-50-01 | | - | 0 – 50 | < 30 | - | - | - | |
| TB200B-ES1/ES4-H2S-100-01 | | - | 0 – 100 | < 30 | - | - | - | |
| TB200B-ES1/ES4-H2S-500-01 | | - | 0 – 500 | < 30 | - | - | - | |
| TB600C-H2S-100 | | - | 0 – 100 | < 80 | - | - | - | |
| WOZIO | OIZOM Redefining Resources | - | 0 – 10 0 – 50 0 – 200 0 – 2000 | - | - | - | - | https://oizom.com/sensor-modules/hydrogen-sulfide-sensor-module/ |

| Modèle | Fabriquant | Sensibilité (nA/ppm) | Gamme de détection (ppm) | Temps de réponse (s) | Interférents probables (≥ 10 %) | Interférents potentiels (5 - 10 %) | Prix (HT) | Site internet des fournisseurs |
|--|------------|----------------------|--------------------------|----------------------|--|------------------------------------|-----------|--|
| ATI Hydrogen Sulfide Sensor | ATI | 400 | 0 – 50 0 – 200 | 360 | MM, PH ₃ , NO | SO ₂ | 365 \$ | https://www.gas-sensing.com/replacement-sensors/ati-hydrogen-sulfide-sensor-00-1020.html |
| XXS H2S/CO | Dräger | - | 0 – 200 | ≤ 15 | - | - | 600 \$ | https://www.draeger.com/en_sea/Substances/383 https://www.thesafetyequipmentstore.com/search.html |
| XXS H2S-LC/CO-LC | | - | 0 – 100 | ≤ 15 | - | - | 600 \$ | |
| XXS E H2S | | - | 0 – 200 | ≤ 15 | CH ₃ SSCH ₃ , (CH ₃) ₂ S, C ₂ H ₅ SH, MM, NO ₂ , Cl ₂ | - | 550 \$ | |
| XXS H2S | | - | 0 – 200 | ≤ 15 | CH ₃ SSCH ₃ , (CH ₃) ₂ S, C ₂ H ₅ SH, MM, NO ₂ , Cl ₂ . | - | 285 \$ | |
| XXS H2S HC | | - | 0 – 1000 | ≤ 15 | PH ₃ , NO ₂ , SO ₂ | - | 590 \$ | |
| XXS H2S LC | | - | 0 – 100 | ≤ 15 | CH ₃ SSCH ₃ , (CH ₃) ₂ S, C ₂ H ₅ SH, MM, C ₄ H ₁₀ S, TBM, C ₄ H ₈ S, NO ₂ , Cl ₂ | - | 285 \$ | |
| XXS O ₂ / H ₂ S LC | | - | 0 – 100 | ≤ 15 | CH ₃ SSCH ₃ , (CH ₃) ₂ S, C ₂ H ₅ SH, MM, C ₄ H ₁₀ S, TBM, C ₄ H ₈ S, NO ₂ , Cl ₂ | - | 600 \$ | |

Tableau 10 : Liste non exhaustive de Systèmes capteurs commercialement disponibles pour la mesure de H₂S

| Modèle | Fabriquant | Fabriquant d'élément sensible | Principe de mesure | Gamme de mesure (ppm) | Temps de réponse (s) | Interférents | Site internet | Prix HT |
|---|------------|-------------------------------|--------------------|---------------------------------|----------------------|--|---|---|
| Cairsens H ₂ S/CH ₄ S | Envea | Membrapor | Electrochimique | 0 – 10 0 – 20 0 – 200 | < 90 | O ₃ , NO ₂ , SO ₂ , OCS, sulfure de diméthyle (DMS), disulfure de diméthyle (DMDS), | https://www.envea.global/s/ambient-en/micro-sensors-a/cairsens-h2s-ch4s/ | 720 € (capteur seul) |
| Portasens III | ATi | ATi | Electrochimique | 0 – 10 0 – 200 200 – 1000 | - | - | https://www.es-france.com | 2100 € |
| Aeroqual Series 200/300/500/900/930 | | | Electrochimique | 0 - 10 | 30 | - | | 1648 € |
| F12 – IS | | | Electrochimique | 0 – 10 / 200 200 – 1000 | - | - | | - |
| Q45S/87 | | | Electrochimique | 0 – 200 | 120 | - | | - |
| F-12D | | | Electrochimique | 0 – 50 0 – 500 | Dépend du capteur | - | | https://www.gas-sensing.com/f12-d-ozone-monitor.html#970=183 |

| Modèle | Fabriquant | Fabriquant d'élément sensible | Principe de mesure | Gamme de mesure (ppm) | Temps de réponse (s) | Interférents | Site internet | Prix HT |
|--|------------------------|-------------------------------|--------------------|-----------------------------|----------------------|---------------------|---|---------|
| A14/A11 Modular Gas Detector | | | Electrochimique | 0 – 10 0 – 50 0 – 500 | Dépend du capteur | - | https://www.analyticaltechnology.com/gas-monitoring/a14-a11-modular-gas-detector/ | - |
| Détecteur H₂S Gasman | CROWCON | - | Electrochimique | 0 – 100 | 20 | - | https://www.es-france.com/9434-detecteur-personnel-h2s-hydrogene-sulfure-gasman.html?search_query=H2S&results=1000 | - |
| ECOSMART | ECOMESURE | ECOMESURE | Electrochimique | 0 – 50 | - | - | https://ecomasure.com/fr/systemes-connectes/ecosmart | - |
| WT1 | ELLONA | ELLONA | Electrochimique | 0 – 13 | - | - | https://www.ellona.io/en/outdoor-offers/ | - |
| H2S-150 | Southland Sensing Ltd. | Southland Sensing Ltd. | Electrochimique | 0 – 10 0 – 2000 | < 45 | MM, SO ₂ | https://sso2.com/industrial-h2s-analyzers/ | - |
| H2S -625 | | | | | < 45 | | | - |
| H2S - 150- NG | | | | | < 45 | | | - |

| Modèle | Fabriquant | Fabriquant d'élément sensible | Principe de mesure | Gamme de mesure (ppm) | Temps de réponse (s) | Interférents | Site internet | Prix HT |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|--------------|---|--|
| myDatasensH ₂ S ₁₀₀₀ BLE | Microtronics | City technology/ Alphasense | Electrochimique | 0 – 200 | < 35 | - | https://microtronics.com/en/produkt/mydatasensh2s1000/#ex-certification | A partir de 1455 € (sans élément sensible) |
| Tango TX1 | Industrial Scientific Corporation | Industrial Scientific Corporation | Electrochimique | 0 – 500 | - | - | https://www.indsci.com/en/gas-detectors/view-gas-monitors | - |
| GasBadge Pro | | | | 0 – 500 | - | - | | - |
| IBRID MX6 | | | | 0 – 500 | - | - | | - |
| Ventis® MX4 | | | | 0 – 500 | - | - | | - |
| Ventis® Pro5 | | | | 0 – 500 | - | - | | - |
| Radius BZ1 | | | | 0 – 500 | - | - | | - |
| AWIECO | AWITE BIOENERGIE GMBH | AWITE BIOENERGIE GMBH | Electrochimique | 0 – 20 0 – 10000 | - | - | https://www.awite.de/en/products/gas-analysis/ | - |
| AWIFLEX COOL /AWIFLEX COOL XL | | | | 0 – 20 0 – 50000 | - | - | | - |
| SI-CA 230 | Sauermann | - | Electrochimique | 0 – 500 | < 35 | - | https://sauermanngroup.com/en-INT/measuring-instruments/combustion/flue-gas-analyzers/si-ca-230 | - |
| X-am 2500 | Dräger | - | Electrochimique | 0 – 100 | < 15 | - | | - |

| Modèle | Fabriquant | Fabriquant d'élément sensible | Principe de mesure | Gamme de mesure (ppm) | Temps de réponse (s) | Interférents | Site internet | Prix HT |
|---------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------|---|---------|
| X-am 3500 | | | | 0 – 100 | < 15 | - | https://www.draeger.com/fr | - |
| X-am 5000 | | | | 0 – 100/200 0 – 1000 | < 15 | - | | - |
| X-am 5600 | | | | 0 – 100 0 – 200 0 – 1000 | < 15 | - | | - |
| X-am 8000 | | | | 0 – 100 0 – 200 0 – 1000 | < 15 | - | | - |
| Pac 6000 | | | | 0 – 100 | < 15 | - | | - |
| Pac 6500 | | | | 0 – 100 | < 15 | - | | - |
| Pac 8500 | | | | 0 – 100 | < 15 | - | | - |
| ECC – Model Z-900XP | Environmental Sensors Compagny | - | Electrochimique | 0 – 50 (Max : 500) | < 30 | SO ₂ | https://www.environmental-expert.com/downloads/esc-model-z-900xp-portable-desktop-hydrogen-sulfide-meter-brochure-301664 | - |
| ECC – Model Z-900 | | - | | 0 – 50 (Max : 500) | < 30 | SO ₂ | https://www.environmental-expert.com/products/esc-model-z-900-handheld-hydrogen-sulfide-meter-5977 | - |

| Modèle | Fabriquant | Fabriquant d'élément sensible | Principe de mesure | Gamme de mesure (ppm) | Temps de réponse (s) | Interférents | Site internet | Prix HT |
|--------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--------------------|---|----------------------|-----------------|--|-------------|
| Oizom – Model AQBot | Oizom | Oizom | Electrochimique | 0 – 10 0 – 50 0 – 200 0 – 2000 | < 60 | - | https://www.environmental-expert.com/products/oizom-model-aqbot-single-point-continuous-h2s-monitor-831318 https://oizom.com/ | - |
| ODOSENSE SMART / ODOSENSE PRO | | | | 0 – 10 | < 60 | - | | - |
| Teledyne – Model PS200 | Teledyne | - | Electrochimique | 0 – 9 10 – 100 | < 20 | - | https://www.teledynegasandflamedetection.com/en/gas-detectors/portable/monitors/ps200 | - |
| BWC2R-H510 | OBW Technology / Honeywell | City Technology | Electrochimique | 0 – 100 | - | - | https://www.obwtechnologie.com https://sps.honeywell.com/us/en | 731 - 830 € |
| BWClip 2y H2S 5/10 | | | | 0 – 100 | - | - | | 184 € |
| BWClip RT 3y H2S 5/10 | | | | 0 – 100 | - | - | | 275 € |
| BWClip 3y H2S 5/10 | | | | 0 – 100 | - | - | | 251 € |
| BW Solo – (H2S) | | | | 0 – 200 | - | - | | 331 € |
| BWC4-B-E | | | | 0 - 100 | - | - | | 731 - 830 € |
| G7C | | | | 0 – 100 0 – 500 | - | - | | - |
| ToxiRAE 3 | | | | - | - | Electrochimique | | 0 – 100 |

5. METHODES EN DEVELOPPEMENT : SPECTROMETRES DE MASSE EN LIGNE

5.1 PTR-MS

La réaction de transfert de proton (PTR), associée à un spectromètre de masse, est une technique très sensible permettant l'analyse en temps réel (0,1 à 10 s), des composés organiques volatils y compris les composés organo-soufrés, avec des limites de détection de l'ordre de 10 à 100 ppt (Feilberg et al., 2010a ; Liu et al., 2011 ; Pedersen et al., 2021 ; Perraud et al., 2016).

Contrairement aux méthodes classiques de spectrométrie de masse, utilisant par exemple une ionisation par impact électronique, l'ionisation chimique, dite "douce", repose sur le transfert de proton entre un composé (X) et l'ion hydronium (H_3O^+), selon l'équation (Eq. 4), conduisant à des taux de fragmentation faibles des espèces à mesurer.



La description détaillée des éléments constitutifs des appareils utilisant cette méthode est donnée dans plusieurs publications (de Gouw and Warneke, 2007 ; Hewitt et al., 2003). Le PTR-MS est constitué essentiellement de trois parties (voir Figure 99).

- a) **La source d'ionisation** : elle permet la production des ions H_3O^+ (ion primaires). Cette source est composée d'une cellule divisée en deux parties : une cathode creuse où un flux de vapeur d'eau ultra pure subit une forte décharge électrique permettant de fractionner les molécules puis, une chambre où ces fragments sont recombinaés pour former des ions H_3O^+ .
- b) **La chambre de réaction** : les ions H_3O^+ formés sont ensuite envoyés en même temps que l'échantillon gazeux à analyser dans une chambre de réaction fonctionnant sous vide ($P = 3,5 \cdot 10^{-5}$ mbar). A l'intérieur de cette chambre, les molécules ayant une meilleure affinité avec H_3O^+ que l'eau sont protonées. L'intérêt de cette chambre de réaction, communément appelée "*drift tube*", est de minimiser la formation de clusters d'eau ionisés.
- c) **Système de détection** : la détection et la caractérisation sont ensuite réalisées par spectrométrie de masse à temps de vol (ToF-MS) ou quadripolaire (QMS). Après séparation, les ions sont analysés à l'aide d'un détecteur SEM (Secondary Electron Multiplier) fonctionnant en mode "pulsé". Le signal de l'ion obtenu est proportionnel à la concentration de l'espèce. L'utilisation du ToF permet d'atteindre de meilleures résolution et sensibilité en comparaison à un quadripôle. Récemment, de plus en plus des PTR-MS utilisent un Quad (Qi) comme guide d'ions pour améliorer la focalisation d'ions dans le ToF. Cette option a permis de gagner en sensibilité par rapport aux PTR-ToF-MS. La réponse du PTR-MS est donnée en coups par seconde (cps/s), et une calibration est nécessaire pour remonter à une valeur de concentration.

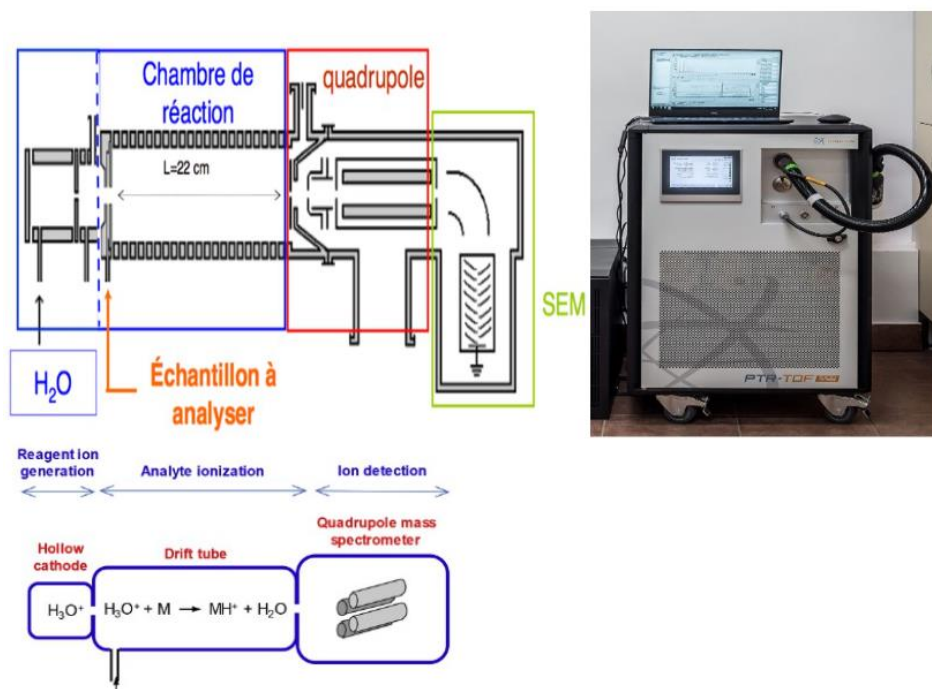


Figure 9 : PTR-MS. A gauche : Schéma de principe et représentation des principaux éléments constitutifs du PTR-MS. A droite : Exemple du système Ionicon (Source : IONICON Analytik)

Cependant, la mesure de composés ayant une affinité protonique légèrement supérieure à celle de l'eau peut s'avérer difficile. C'est le cas du H_2S qui présente une affinité protonique légèrement plus élevée que celle de H_2O (691 kJ.mol^{-1} pour H_2O et 705 kJ.mol^{-1} pour H_2S) (Hunter and Lias, 1998).

Le H_2S est protoné selon l'équation 5 ci-dessous :



avec $k_1 = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Tanaka et al., 1978).

La réaction de transfert de proton de H_3O^+ vers H_2S pour former H_3S^+ (Eq. 5) étant légèrement exothermique, par conséquent, la réaction inverse (Eq. 6) n'est plus négligeable (Feilberg et al., 2013) :



avec $k_{-1} = 4,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Tanaka et al., 1978).

La constante de vitesse à 298 K pour la réaction inverse $k_{-1}=4,4.10^{-12} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$, est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle de la réaction directe ((Eq. 5) ; $k_1=1,9.10^{-9} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Cependant, étant donné que la concentration de H_2O dans le réacteur (provenant de l'échantillonnage de l'air ambiant et de la source d'ions ; $\sim 1\%$) est beaucoup plus élevée que la concentration en H_2S ($[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{H}_2\text{S}]$), les vitesses globales des réactions directes et inverses peuvent être comparables (Li et al., 2014). Cela entraîne une perte significative de sensibilité pour le H_2S et une dépendance à l'humidité d'échantillonnage. Cependant, il a été précédemment démontré que pour d'autres composés ayant des affinités protoniques relativement faibles, comme le cyanure d'hydrogène et le formaldéhyde, l'étalonnage du PTR-MS peut être obtenu en prenant en compte la réaction inverse (Eq. 6). **Par conséquent, une procédure d'étalonnage qui tient compte de l'effet de l'humidité est nécessaire pour une détermination précise de la concentration de H_2S dans l'air ambiant en utilisant la méthode PTR-MS.**

Malgré ces contraintes, le PTR-MS a récemment été appliqué avec succès pour quantifier les concentrations en H_2S sur le terrain jusqu'à des niveaux faibles de l'ordre du ppt (Feilberg et al., 2015; Feilberg et al., 2010a; Feilberg et al., 2010b; Feilberg et al., 2013; Feilberg et al., 2011; Li et al., 2014; Liu et al., 2011; Liu et al., 2014; Liu et al., 2018; Pedersen et al., 2021). Cela résulte de l'optimisation des paramètres du PTR-MS et de la prise en compte de l'effet de l'humidité. A titre d'exemple, Li et al. (2014) ont montré que, **à de faibles concentrations en H_2S et avec des paramètres optimisés de PTR-MS (temps de réaction = 100 μs et un ratio de mélange d'eau de 1%), la production des ions H_3S^+ est favorisée** (Li et al. 2014). Par ailleurs, l'étude de Li et al. (2014) a souligné **une sensibilité du PTR-MS pour la mesure du H_2S au moins 10 fois meilleure que celles des autres composés organiques volatils (sensibilité typique varie entre 13,3 pour le méthanol et 31,3 ncps.ppb⁻¹ pour l'acétone)** (Warneke et al., 2014). Cette étude a montré que le PTR-MS permet d'effectuer des mesures jusqu'à une limite de détection de 350 ppt (rapport signal/bruit = 3) en conditions humides. Cependant, il convient de noter que **l'isotope méthanol-¹⁸O**, dont l'abondance naturelle est de 0,2 % est détecté sous la forme $\text{CH}_3^{18}\text{OH.H}^+$ ($m/z = 35,0377 \text{ uma}$) et **a été identifié comme interférent du signal H_3S^+** ($m/z = 34,9950 \text{ uma}$) en présence de concentrations élevées de méthanol (voir Figure 10). Par conséquent, le signal à m/z 35 doit être corrigé de cette interférence pour tenir compte de la contribution de $\text{CH}_3^{18}\text{OH.H}^+$ avant d'être utilisé pour déterminer les concentrations en H_2S (Li et al., 2014).

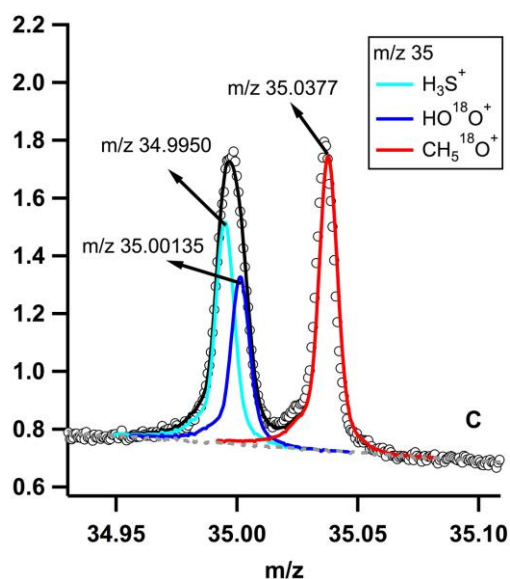


Figure 10 : Spectre de masse illustrant la contribution individuelle de différentes espèces aux mesures brutes à m/z 35. Le premier pic provient de la somme de H_3S^+ et $H^{18}O_2^+$ (35,00135uma), tandis que le deuxième pic (en rouge) est attribué au cluster $CH_3^{18}OH.H^+$ ($m/z = 35,0377$ uma).

5.2 ToF-CIMS

La spectrométrie de masse à temps de vol haute résolution couplée à une ionisation chimique (ToF-CIMS) (11), développée par Aerodyne Research Inc. et ToFwerk, est largement déployée dans le domaine des sciences atmosphériques. Cette technique est devenue de plus en plus utile pour la mesure rapides (~ 1 s) et sensible de toute une gamme de composés à l'état de trace, avec des limites de détection de l'ordre de seulement quelques dizaines de ppt ou moins (Huey, 2007). Son principe de fonctionnement est similaire à celui d'autres instruments PTR-MS. L'ionisation chimique repose sur des réactions ions-molécules, ce qui génère moins de fragmentation des composés à analyser. Cette source d'ionisation est associée à la spectrométrie de masse, permettant ainsi l'identification et la quantification en temps réel et de manière sensible des composés en phase gazeuse présents dans l'air échantillonné (Lee et al., 2014).

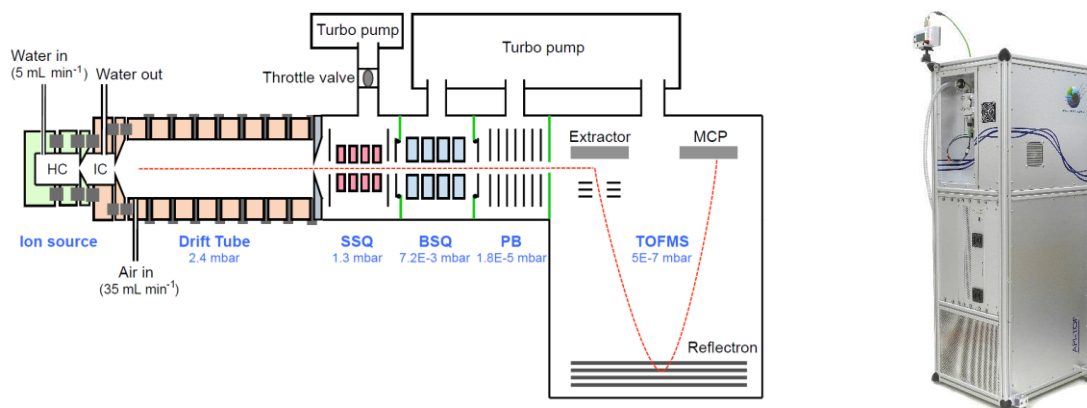


Figure 11 : H_3O^+ ToF-CIMS. A gauche : Schéma de principe des différentes composantes du ToF-CIMS (Yuan et al., 2016). A droite : exemple du système Aerodyne.

Koss et al. (2017) ont déployé avec succès un ToF-CIMS avec ionisation par H_3O^+ dans le but de mesurer sélectivement dans l'atmosphère les concentrations en H_2S , en composés soufrés, et en différents autres COV. Cet instrument amélioré possède une résolution de masse ($m/\Delta m$) allant jusqu'à 6000, ce qui permet la séparation des pics de H_3S^+ (à $m/z = 35,995$ uma), des isotopes du méthanol et de H_3O^+ . Ceci permet de lever l'inconvénient majeur du PTR-MS (voir § 5.1) en permettant la séparation et l'identification de composés de même masse moléculaire. Ceci est notamment important pour une application sur le terrain, où les concentrations en méthanol peuvent être nettement supérieures à celles d'autres COV d'intérêt.

Dans cette application, les concentrations en H_2S ont été comparées aux mesures obtenues par un analyseur automatique Picarro G1204 (voir Figure 12). Il existe un bon accord entre les deux ensembles de mesures. Par rapport à l'instrument Picarro, les mesures du H_3O^+ ToF-CIMS sont plus précises, avec des limites de détection (3σ), respectivement de 2,3 ppb et 0,8 ppb à 1s et 3s.

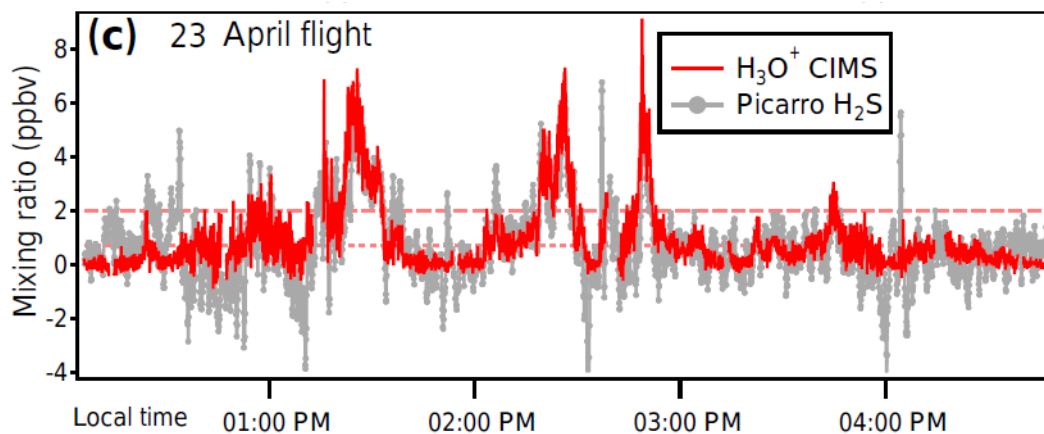


Figure 12 : Comparaison des profils temporels pour des mesures de H_2S obtenues à l'aide du H_3O^+ ToF-CIMS (rouge) et par le Picarro G1204 (gris). Les mesures du H_3O^+ ToF-CIMS ont été moyennées sur une période de 6s. Les résultats du Picarro sont décalés de 2 ppb. Les limites de détection à 1 et 6s pour le H_3O^+ ToF-CIMS sont représentées par des lignes rouges en pointillés.

5.3 SIFT-MS

A la différence du PTR-MS, le SIFT-MS (voir principe Figure 13) dispose en simultané de 3 ions différents pour l'ionisation chimique à savoir H_3O^+ , NO^+ et O_2^+ . Ces ions sont produits sous l'action d'un plasma micro-ondes sur un mélange de vapeur d'eau et d'air ambiant. Un premier quadripôle permet de sélectionner l'ion ou les ions choisis selon le gaz à analyser avant d'être dirigés vers le tube d'échantillonnage où se produira la réaction avec l'analyte. Un second quadripôle est utilisé pour sélectionner les fragments à analyser par spectrométrie de masse.

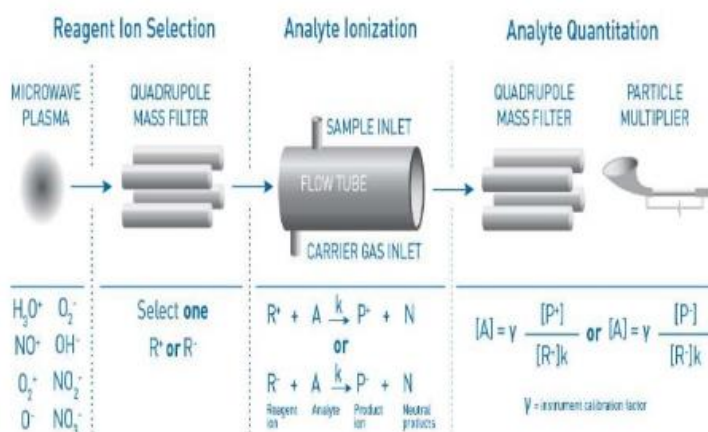


Figure 13 : SIFT-MS. A gauche : schéma de principe. A droite : Exemple de système (Source : Syft)

Pour la mesure de H₂S, l'ionisation chimique est effectuée par l'ion H₃O⁺. Deux produits ioniques sont possibles : H₃S⁺ (m/z 35 uma) et H₃S⁺.(H₂O) (m/z 53 uma). L'influence de l'humidité sur la mesure de H₂S a été mise en évidence même en remplaçant l'hélium par l'azote et en travaillant à une température de 119°C dans le tube d'échantillonnage (Pasetto et al., 2020). Une surestimation de la concentration de H₂S a été détectée pour des humidité comprises entre 0,5%vol et 2,0%vol, par contre, entre 3,5%vol et 5,0%vol de H₂O une sous-estimation de la concentration en H₂S a été observée (Pasetto et al., 2020). **Il est donc nécessaire de corriger la réponse du SIFT-MS pour des mesures réalisées en présence d'humidité.** Par ailleurs, cette étude montre que l'augmentation de la concentration en H₂O induit une augmentation des limites de détection et de quantification ainsi qu'une augmentation de l'incertitude de mesure de H₂S par SIFT-MS. Pasetto et al. (2020) **propose la diminution du débit de gaz vecteur comme solution possible pour gagner en sensibilité vis-à-vis de la mesure de H₂S.**

6. COMPARAISON DES METHODES DE MESURES DISPONIBLES

Cette section présente une comparaison des méthodes utilisées pour la surveillance des concentrations en H₂S dans l'atmosphère. Cette comparaison repose essentiellement sur les critères suivants : la précision, la sensibilité, le temps de réponse, le coût de l'installation et les pratique QA/QC à mettre en œuvre sur le terrain (incluant notamment la vérification et l'étalonnage des instruments).

Les techniques de spectrométrie à ionisation chimique, telles que le PTR-ToF-MS, le ToF-CIMS et le SIFT-MS, offrent généralement des mesures sélectives, une grande précision avec un temps de réponse très court (1 s) et des limites de détection très basses (de l'ordre de quelques ppt). Ces techniques ont potentiellement des avantages par rapport à la chromatographie en phase gazeuse et aux analyseurs automatiques.

Feilberg et al. (2011) ont comparé les concentrations en H₂S mesurées durant 3 années consécutives d'essais sur le terrain en utilisant différentes techniques analytiques. Les méthodes utilisées comprenaient le PTR-MS, un analyseur automatique Jerome 631-X et la chromatographie en phase gazeuse à désorption thermique (en laboratoire à partir des échantillons de terrain). Bien que toutes les méthodes puissent détecter le H₂S, seules les techniques de spectrométrie de masse à ionisation chimique permettent de quantifier sélectivement le H₂S en temps réel parmi les autres composés présents dans l'air ambiant, y compris les composés soufrés, les acides carboxyliques, les phénols, les indoles, les composés carbonylés et les amines (en tenant compte de l'effet de l'humidité). Ces techniques ne nécessitent aucun traitement d'échantillon tel que le séchage et/ou la préconcentration. La préconcentration couramment utilisée pour la GC-MS/FID ne fournit qu'une résolution temporelle limitée et peut entraîner des problèmes tels que l'oxydation des composés réactifs (Liu et al, 2018).

La technique TD-GC/MS présente l'avantage de pouvoir prélever des échantillons sur le terrain pour les analyser en laboratoire. Cependant, cette méthode n'est actuellement pas adaptée pour mesurer le H₂S, en raison de sa volatilité et sa réactivité lors de l'échantillonnage et de l'analyse (Lestremau et al., 2004). Par exemple, les comparaisons de résultats de mesures des composés organo-soufrés obtenus par PTR-ToF-MS et GC-FID pour des échantillons prélevés dans des canisters en acier inoxydable montrent que le H₂S en présence de métaux peut convertir le méthylmercaptan (MM) en sulfure de diméthyle (DMDS). Ce qui pourrait affecter la qualité des mesures de H₂S par GC en laboratoire (Perraud et al., 2016).

Les analyseurs automatiques sont conçus pour fournir des mesures des concentrations de H₂S en continu et en quasi temps réel. Selon le Tableau 8, les analyseurs à conversion catalytique (i.e., T101), à film d'or et basés sur la spectroscopie CRDS (i.e., Picarro G2204) sont utilisés pour la surveillance de la qualité de l'air, les émissions des cheminées, et la cartographie des panaches d'émissions de H₂S. Ce sont des analyseurs robustes capables de mesurer les concentrations de H₂S avec une grande précision et sensibilité, une excellente résolution et des limites de détection comparable à celles du PTR-MS et du ToF-CIMS (< quelques ppb).

Contrairement aux techniques de spectrométrie de masse à ionisation chimique, ces analyseurs peuvent être facilement installés sur un site fixe ou dans une station mobile. Dans la majorité des cas, ils peuvent être contrôlés à distance, sont généralement insensibles aux changements de températures ambiantes et sont opérationnels en quelques minutes. Par conséquent, ils peuvent être facilement déployés en cas d'incidents, ce qui n'est pas le cas pour les techniques spectrométriques ou chromatographiques. Malgré le fait que ces analyseurs automatiques offrent une solution fiable et relativement économique, leur fiabilité peut être réduite en présence d'interférences provenant d'autres composés soufrés, chlorés ou de vapeur d'eau.

Cependant, le coût élevé et le mode de fonctionnement des instruments de référence tels que les analyseurs automatiques, ainsi que les techniques comme le PTR-MS, le CIMS, le SIFT/MS et les techniques chromatographiques, peuvent limiter leur utilisation dans des stations de surveillance de la qualité de l'air. De plus, ces techniques, bien qu'offrant une grande précision, sont encombrantes et nécessitent une maintenance régulière ainsi qu'une vérification d'étalonnage fréquente afin de s'assurer de la fiabilité des mesures. Ceci a pour effet qu'en général pour étudier un site ou un phénomène, c'est un point unique qui est déployé soit dans le cadre de la surveillance réglementaire d'un site industriel (réglementation ICPE ou arrêté préfectoral) soit pour de courtes campagnes de caractérisation.

Avec les avancées technologiques actuelles des capteurs et systèmes capteurs, ils offrent une meilleure précision, une stabilité à long terme accrue, un encombrement réduit, une résolution temporelle améliorée, et ce à un coût modéré. Ces capteurs peuvent désormais mesurer en continu avec une précision suffisante les concentrations en H₂S dans des situations particulières où les concentrations sont supérieures à une dizaine de ppb. Les travaux réalisés par différentes AASQA (cf.

Tableau 2) montrent leur utilité dans le cadre de la surveillance du H₂S à proximité d'activités industrielles ou dans le cadre de la surveillance des échouements de d'algues sur les littoraux. Cependant, de nombreux facteurs difficiles à contrôler peuvent influencer leurs performances. Parmi ces facteurs, on peut citer l'influence de paramètres environnementaux tels que l'humidité, la température, la vitesse du vent et la présence de composés interférents (cf. Tableau 9 et

Tableau 10). Bien que ces capteurs ne puissent pas offrir la même sélectivité et précision que les analyseurs automatiques ou les techniques de spectrométrie de masse à ionisation chimique. De plus, les performances peuvent différer d'un capteur à l'autre, ce qui nécessite une évaluation des performances métrologiques pour garantir qu'ils répondent aux critères de performance souhaités. Ils permettent, néanmoins, une meilleure résolution spatiale et temporelle pour notamment mieux cartographier les zones d'émissions de H₂S, permettant ainsi une meilleure identification des « points chauds ».

7. QUESTIONNAIRE 2021 A DESTINATION DES AASQA

En octobre 2021, les AASQA ont été sollicitées pour répondre à deux questionnaires distincts portant sur la métrologie du H₂S, le premier questionnaire portait sur les méthodes de mesure conventionnelles, tandis que le deuxième se concentrait uniquement sur les systèmes capteurs. La liste de personnes à contacter a été établie en se basant sur la participation des AASQA au CS "Métrologie QA-QC" et au GT "Quel micro-capteur pour quel usage ?".

Sur les 14 AASQA sollicitées pour répondre au questionnaire portant sur les méthodes conventionnelles, 9 ont répondu, ce qui représente un taux de réponse de 64 %. De plus, 78 % des AASQA ayant répondu réalisent des mesures de H₂S.

Quant au questionnaire relatif aux systèmes capteurs, un tiers des AASQA sollicitées ont répondu, ce qui équivaut à un total de 5 réponses. Parmi ces réponses, seules deux AASQA utilisent cette technologie une mesure le H₂S. Les résultats obtenus montrent que les AASQA mettent en œuvre les méthodes conventionnelles pour répondre à la problématique agricole et de proximité de sites industriels. En revanche, les systèmes capteurs sont principalement employés pour répondre à la problématique liée aux algues (Figure 14).

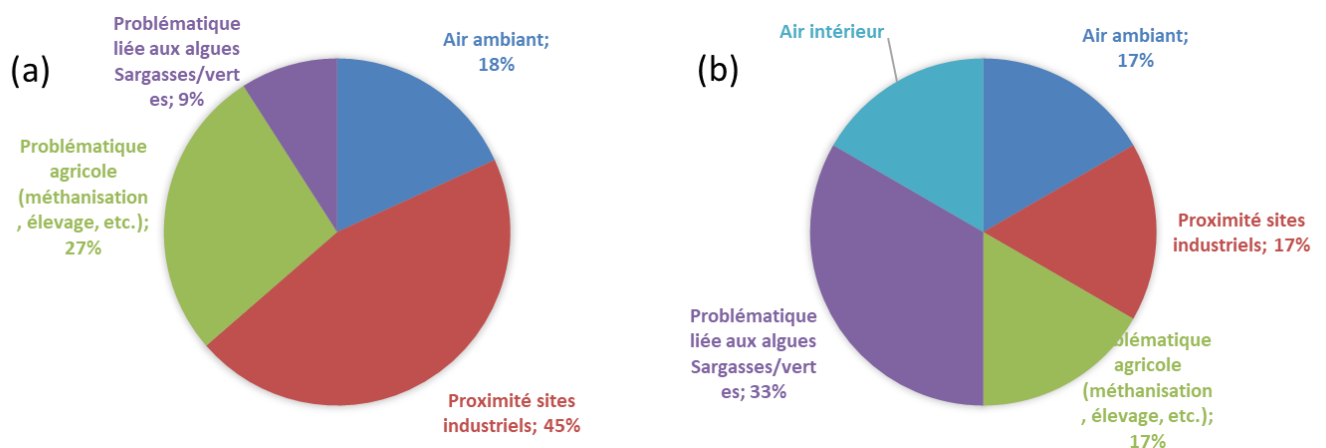


Figure 14 : Problématique pour laquelle la mesure H₂S est mise en œuvre. Mesure réalisée avec (a) des méthodes conventionnelles et (b) des systèmes capteurs

Concernant les mesures conventionnelles utilisées, 56 % des AASQA mettent en œuvre le prélèvement passif (cartouche Radiello code 170). Un tiers des AASQA (33 %) utilisent des analyseurs automatiques basés sur la conversion catalytique de type Envea AF 22E, Teledyne T101 et APSA Horiba et le reste emploie des capteurs, notamment le modèle proposé par Cairpol. Ces techniques sont déployées sur une vingtaine de sites de mesure à l'échelle française. Il est également pertinent de noter que deux AASQA mettent en œuvre une surveillance pérenne de H₂S, que 5 campagnes ponctuelles sont actuellement en cours et qu'une AASQA est en train de mettre en place une chaîne métrologique pour une campagne de mesure potentiel de H₂S.

Par ailleurs, les systèmes capteurs utilisés par les AASQA sont spécifiquement des systèmes capteurs Cairnet équipés du capteur Cairsens d'Envea, ainsi que des systèmes Dragër. Une AASQA prévoit également l'acquisition de système capteurs Ecomesure. Ces systèmes capteurs sont déployés sur un total de 45 sites à l'échelle nationale, dont 17 sites en Martinique et 24 sites en Guadeloupe.

Enfin, en ce qui concerne les moyens de contrôle qualité, les AASQA utilisent différentes méthodes. Environ 33% d'entre elles utilisent des bouteilles hautes concentrations avec dilution, 33 % utilisent des tubes à perméation, et 17 % participent à des campagnes d'inter-comparaisons en laboratoire. Il est à noter que 17 % des AASQA ayant répondues à l'enquête ne mettent en œuvre aucun moyen de contrôle qualité spécifique. Les procédures internes aux laboratoires et le manuel constructeur sont les documents techniques principalement utilisés par les AASQA, avec une utilisation de 88%.

8. REFERENCES

- Abdollahi, M., Hosseini, A., 2014. Hydrogen Sulfide, Encyclopedia of Toxicology (3rd ed.). Academic Press, Oxford, pp. 971-974.
- Aguilar-Dodier, L.C., Castillo, J.E., Quintana, P.J.E., Montoya, L.D., Molina, L.T., Zavala, M., Almanza-Veloz, V., Rodríguez-Ventura, J.G., 2020. Spatial and temporal evaluation of H₂S, SO₂ and NH₃ concentrations near Cerro Prieto geothermal power plant in Mexico. Atmospheric Pollution Research 11, 94-104.
- Aleixo, T., 2022. Evaluation du sulfure d'hydrogène dans la calanque de Callelongue, Marseille. Rapport AtmoSud, 21 p.
- Alharbi, B.H., Pasha, M.J., Tapper, N., 2014. Assessment of ambient air quality in Riyadh City, Saudi Arabia. Current World Environment 9, 227 - 236.
- Amintas, O., 2020. Suivi 2020 des concentrations en hydrogène sulfuré et ammoniac à proximité des zones d'échouement des algues Sargasses. Rapport Madinair, 17 p.
- Amintas, O., Marante, S., 2024. Suivi des concentrations en hydrogène sulfuré et ammoniac à proximité des zones d'échouement des algues Sargasses - Rapport 2023. Rapport Madinair, 19 p.
- Atmo Occitanie, 2022. Suivi du sulfure d'hydrogène (H₂S) dans l'environnement de l'ISDND à Pavie (32) - Été 2022. Rapport Atmo Occitanie, 32 p.
- Ausma, T., De Kok, L.J., 2019. Atmospheric H₂S: Impact on plant functioning. Frontiers in Plant Science 10.
- Austigard, Å.D., Svendsen, K., Heldal, K.K, 2018. Hydrogen sulphide exposure in waste water treatment. Journal of Occupational Medicine and Toxicology 13, 10.
- Austin, C.C., Roberge, B., Arbarétaz, J., Goyer, N., 2003. Les interférences sur les détecteurs à piles électrochimiques. Rapport R-323 Irsst, 41 p.
- Becker, J., Pellé, J., Rioual, S., Lescop, B., Le Bozec, N., Thierry, D., 2022. Atmospheric corrosion of silver, copper and nickel exposed to hydrogen sulphide: a multi-analytical investigation approach. Corrosion Science 209, 110726.
- Benjamin Valdez, S., Michael Schorr, W., Gustavo Lopez, B., Monica Carrillo, B., Roumen, Z., Margarita, S., Juan de Dios Ocampo, D., Lidia Vargas, O., Juan Terrazas, G., 2012. H₂S Pollution and Its Effect on Corrosion of Electronic Components, in: Gustavo Lopez, B., Benjamin, V., Michael, S. (Eds.), Air Quality. IntechOpen, Rijeka, p. Ch. 13.
- Bluhme, A.B., Ingemar, J.L., Meusinger, C., Johnson, M.S., 2016. Water vapor inhibits hydrogen sulfide detection in pulsed fluorescence sulfur monitors. Atmospheric Measurement Techniques 9, 2669-2673.
- Bottenheim, J.W., Strausz, O.P., 1980. Gas-phase chemistry of clean air at 55.degree. N latitude. Environmental Science & Technology 14, 709-718.
- Boullanger, C., 2011. Étude des concentrations en H₂S - Tubes passifs - Robert - François - Vauclin - Marin - Sainte-Anne - Diamant - Août à septembre 2011. Rapport Madinair, 25 p.
- Cesbron, O., 2019. Campagne de mesures de la qualité de l'air - Port du Légué - Saint Briec (22). Campagnes de mesures 2018. Rapport air Breizh, 48 p.

Chen, W., Kosterev, A.A., Tittel, F.K., Gao, X., Zhao, W., 2008. H₂S trace concentration measurements using off-axis integrated cavity output spectroscopy in the near-infrared. *Applied Physics B* 90, 311-315.

Clincke, A.S., 2011. Caractérisation des concentrations en hydrogène sulfuré et autres composés soufrés sur la plage de la baie de Morieux (22) et à l'embouchure du Gouessant. Rapport Ineris, 53 p.

Clincke, A.S., 2012. Métrologie - Appareils de mesure. Techniques de mesures de l'ammoniac et de l'hydrogène sulfuré dans l'air ambiant. Bilan bibliographique NH₃, H₂S. Rapport LCSQA, 20 p.

Chou, C.H.S.J., Ogden, J.M., Pohl, H.R., Scinicariello, F., Ingerman, L., Citra, M.J., 2014. Draft toxicological profile for hydrogen sulfide and carbonyl sulfide.

Chou, C.H.S.J., World Health, O., International Programme on Chemical, S., 2003. Hydrogen sulfide : human health aspects. World Health Organization, Geneva.

de Gouw, J., Warneke, C., 2007. Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* 26, 223-257.

Duc, C., Boukhenane, M.-L., Wojkiewicz, J.-L., Redon, N., 2020. Hydrogen Sulfide Detection by Sensors Based on Conductive Polymers: A Review. *Frontiers in Materials* 7.

Falguière, S., 2016. Suivi des concentrations en hydrogène sulfuré à proximité des zones d'échouage des algues sargasses, Martinique, Septembre 2015 à juin 2016. Rapport Madininair, 52 p.

Falguière, S., 2017. Suivi des concentrations en hydrogène sulfuré à proximité des zones d'échouages des algues sargasses, Martinique, Septembre 2015 à juin 2017. Rapport Madininair, 44 p.

Feilberg, A., Bildsoe, P., Nyord, T., 2015. Application of PTR-MS for measuring odorant emissions from soil application of manure slurry. *Sensors* 15, 1148-1167.

Feilberg, A., Dorno, N., Nyord, T., 2010a. Odour emissions following land spreading of animal slurry assessed by proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS), *Chemical Engineering Transactions*, pp. 111-116.

Feilberg, A., Liu, D., Adamsen, A.P.S., Hansen, M.J., Jonassen, K.E.N., 2010b. Odorant emissions from intensive pig production measured by online Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* 44, 5894-5900.

Feilberg, A., Liu, D., Hansen, M.J., 2013. Measurement of H₂S by PTR-MS: Experiences and implications, in: press, I.u. (Ed.), 6th International Conference on Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry and its Applications, Innsbruck, pp. 98 - 101.

Feilberg, A., Nyord, T., Martin Nørregaard, H., Lindholm, S., 2011. Chemical evaluation of odor reduction by soil injection of animal manure. *Journal of Environmental Quality* 40, 1674-1682.

Gwad'air, 2022. Bilan de la qualité de l'air 2021. Rapport Gwad'Air, 64 p.

Helman, M., Moser, H., Dudkowiak, A., Lendl, B., 2017. Off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy-based sensor for hydrogen sulfide trace gas detection using a mode-hop-free external cavity quantum cascade laser. *Applied Physics B* 123, 141.

Hewitt, C.N., Hayward, S., Tani, A., 2003. The application of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) to the monitoring and analysis of volatile organic compounds in the atmosphere. *Journal of Environmental Monitoring* 5, 1-7.

Huey, L.G., 2007. Measurement of trace atmospheric species by chemical ionization mass spectrometry: Speciation of reactive nitrogen and future directions. *Mass Spectrometry Reviews* 26, 166-184.

Hunter, E.P.L., Lias, S.G., 1998. Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: An update. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 27, 413-656.

Ineris, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Sulfure d'hydrogène, septembre 2011, DRC-07-83451-15432B.

INRS, Fiche toxicologique n°32, Sulfure d'hydrogène.

Ionescu, R., Hoel, A., Granqvist, C.G., Llobet, E., Heszler, P., 2005. Low-level detection of ethanol and H₂S with temperature-modulated WO₃ nanoparticle gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 104, 132-139.

Koss, A., Yuan, B., Warneke, C., Gilman, J.B., Lerner, B.M., Veres, P.R., Peischl, J., Eilerman, S., Wild, R., Brown, S.S., Thompson, C.R., Ryerson, T., Hanisco, T., Wolfe, G.M., Clair, J.M.S., Thayer, M., Keutsch, F.N., Murphy, S., de Gouw, J., 2017. Observations of VOC emissions and photochemical products over US oil- and gas-producing regions using high-resolution H₃O⁺ CIMS (PTR-ToF-MS). *Atmospheric Measurement Techniques* 10, 2941-2968.

Kourtidis, K., Kelesis, A., Petrakakis, M., 2008. Hydrogen sulfide (H₂S) in urban ambient air. *Atmospheric Environment* 42, 7476-7482.

Lee, B.H., Lopez-Hilfiker, F.D., Mohr, C., Kurtén, T., Worsnop, D.R., Thornton, J.A., 2014. An iodide-adduct High-Resolution Time-of-Flight Chemical-Ionization Mass Spectrometer: Application to atmospheric inorganic and organic compounds. *Environmental Science & Technology* 48, 6309-6317.

Lestremau, F., Andersson, F.A.T., Desauziers, V., 2004. Investigation of artefact formation during analysis of volatile sulphur compounds using Solid Phase MicroExtraction (SPME). *Chromatographia* 59, 607-613.

Lewis, A., 2008. Evaluation of the public health significance of hydrogen sulfide (H₂S) in ambient air near a landfill in Bellview, Escambia County, Florida. EPI Update.

Li, R., Warneke, C., Graus, M., Field, R., Geiger, F., Veres, P.R., Soltis, J., Li, S.M., Murphy, S.M., Sweeney, C., Pétron, G., Roberts, J.M., de Gouw, J., 2014. Measurements of hydrogen sulfide (H₂S) using PTR-MS: calibration, humidity dependence, inter-comparison and results from field studies in an oil and gas production region. *Atmospheric Measurement Techniques* 7, 3597-3610.

Limair, 2015. Plan de surveillance de la qualité de l'air : SYDED 87 - Alvéol - Communes de Peyrat-de-Bellac et Bellac (87) - du 25 février - 25 mars 2015. Rapport Limair, 36 p.

Liu, D., Feilberg, A., Adamsen, A.P.S., Jonassen, K.E.N., 2011. The effect of slurry treatment including ozonation on odorant reduction measured by in-situ PTR-MS. *Atmospheric Environment* 45, 3786-3793.

Liu, D., Løkke, M.M., Leegaard Riis, A., Mortensen, K., Feilberg, A., 2014. Evaluation of clay aggregate biotrickling filters for treatment of gaseous emissions from intensive pig production. *Journal of Environmental Management* 136, 1-8.

Liu, D., Nyord, T., Rong, L., Feilberg, A., 2018. Real-time quantification of emissions of volatile organic compounds from land spreading of pig slurry measured by PTR-MS and wind tunnels. *Science of The Total Environment* 639, 1079-1087.

Llobet, E., Brunet, J., Pauly, A., Ndiaye, A., Varenne, C., 2017. Nanomaterials for the selective detection of hydrogen sulfide in air. *Sensors* 17, 391.

Malone Rubright, S.L., Pearce, L.L., Peterson, J., 2017. Environmental toxicology of hydrogen sulfide. *Nitric Oxide* 71, 1-13.

Moser, H., Genner, A., Ofner, J., Schwarzer, C., Strasser, G., Lendl, B., 2016. Application of a ring cavity surface emitting quantum cascade laser (RCSE-QCL) on the measurement of H₂S in a CH₄ matrix for process analytics. *Optics Express* 24, 6572-6585.

Nikodem, M., Krzempek, K., Stachowiak, D., Wysocki, G., 2017. Quantum cascade laser-based analyzer for hydrogen sulfide detection at sub-parts-per-million levels. *Optical Engineering* 57, 011019.

NF EN 13725, Février 2022, Emissions de sources fixes - Détermination de la concentration d'une odeur par olfactométrie dynamique et du taux d'émission d'odeurs.

O'Dwyer, M., Padgett, M.J., McGonigle, A.J.S., Oppenheimer, C., Inguaggiato, S., 2003. Real-time measurement of volcanic H₂S and SO₂ concentrations by UV spectroscopy. *Geophysical Research Letters* 30.

Pedersen, J., Nyord, T., Hansen, M.J., Feilberg, A., 2021. Emissions of NMVOC and H₂S from field-applied manure measured by PTR-TOF-MS and wind tunnels. *Science of The Total Environment* 767, 144175.

Pelletier, F., 2020. Mesures du H₂S à Mont, Lacq et Maslacq - Plateforme industrielle de Lacq
Campagne ponctuelle : octobre/novembre 2019. *Rapport Atmo Nouvelle-Aquitaine*, 23 p.

Peralta, O., Castro, T., Durón, M., Salcido, A., Celada-Murillo, A.-T., Navarro-González, R., Márquez, C., García, J., de la Rosa, J., Torres, R., Villegas-Martínez, R., Carreón-Sierra, S., Imaz, M., Martínez-Arroyo, A., Saavedra, I., Espinosa, M.d.I.L., Torres-Jaramillo, A., 2013. H₂S emissions from Cerro Prieto geothermal power plant, Mexico, and air pollutants measurements in the area. *Geothermics* 46, 55-65.

Perraud, V., Meinardi, S., Blake, D.R., Finlayson-Pitts, B.J., 2016. Challenges associated with the sampling and analysis of organosulfur compounds in air using real-time PTR-ToF-MS and offline GC-FID. *Atmos Meas Tech* 9, 1325-1340.

Puente, H.G., Hernández, G., 2005. H₂S monitoring and emission control at the Cerro Prieto geothermal field, Mexico. *Proceedings World Geothermal Congress, Antalya (Turkey)*, 24-29 April 2005.

Sarfraz, J., Ihalainen, P., Määttänen, A., Gulin, T., Koskela, J., Wilén, C.E., Kilpelä, A., Peltonen, J., 2014. A printed H₂S sensor with electro-optical response. *Sensors and Actuators B: Chemical* 191, 821-827.

Sarfraz, J., Määttänen, A., Ihalainen, P., Keppeler, M., Lindén, M., Peltonen, J., 2012. Printed copper acetate based H₂S sensor on paper substrate. *Sensors and Actuators B: Chemical* 173, 868-873.

Servant, J., Delapart, M., 1982. Daily variations of the H₂S content in atmospheric air at ground-level in France. *Atmospheric Environment* (1967) 16, 1047-1052.

Steudel, R., 2020. The chemical sulfur cycle, in: Lens, P.N.L. (Ed.), *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution: Principles and Engineering*. IWA Publishing, p. 0.

Sumner, A.L., Dindal, A., Willenberg, Z., Riggs, K., Battelle, Columbus, O., Pfeiffer, R., Hatfield, J., United States Department of Agriculture, National Soil Tilth Laboratory, Iowa, A., Winegar, E., Applied Measurement Science, Fair Oaks, C., 2005. Environmental Technology Verification Report: Teledyne-API Model 101E ambient hydrogen sulfide analyzer. Columbus, OH, Battelle.

Szabó, A., Mohácsi, Á., Gulyás, G., Bozóki, Z., Szabó, G., 2013. *In situ* and wide range quantification of hydrogen sulfide in industrial gases by means of photoacoustic spectroscopy. *Measurement Science and Technology* 24, 065501.

Tanaka, K., Mackay, G.I., Bohme, D.K., 1978. Rate and equilibrium constant measurements for gas-phase proton-transfer reactions involving H₂O, H₂S, HCN, and H₂CO. *Canadian Journal of Chemistry* 56, 193-204.

Venturi, S., Cabassi, J., Tassi, F., Capecchiacci, F., Vaselli, O., Bellomo, S., Calabrese, S., D'Alessandro, W., 2016. Hydrogen sulfide measurements in air by passive/diffusive samplers and high-frequency analyzer: A critical comparison. *Applied Geochemistry* 72, 51-58.

Vitola Pasetto, L., Richard, R., Pic, J.-S., Manero, M.-H., Violleau, F., Simon, V., 2020. Hydrogen sulphide quantification by SIFT/MS: highlighting the influence of gas moisture. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 100, 1133-1145.

Warneke, C., Veres, P., Holloway, J.S., Stutz, J., Tsai, C., Alvarez, S., Rappenglueck, B., Fehsenfeld, F.C., Graus, M., Gilman, J.B., de Gouw, J.A., 2011. Airborne formaldehyde measurements using PTR-MS: calibration, humidity dependence, inter-comparison and initial results. *Atmos. Meas. Tech.* 4, 2345-2358.

Weldon, V., O'Gorman, J., Phelan, P., Hegarty, J., Tanbun-Ek, T., 1995. H₂S and CO₂ gas sensing using DFB laser diodes emitting at 1.57 μm. *Sensors and Actuators B: Chemical* 29, 101-107.

WHO/Europe, 2000. Chapter 6.6 - Air quality guidelines for Europe, 2nd edition World Health Organization. Regional Office for Europe, Copenhagen. Wu, H., Dong, L., Liu, X., Zheng, H., Yin, X., Ma, W., Zhang, L., Yin, W., Jia, S., 2015. Fiber-amplifier-enhanced QEPAS sensor for simultaneous trace gas detection of NH₃ and H₂S. *Sensors (Basel, Switzerland)* 15, 26743-26755.

Yuan, B., Koss, A., Warneke, C., Gilman, J.B., Lerner, B.M., Stark, H., de Gouw, J.A., 2016. A high-resolution time-of-flight chemical ionization mass spectrometer utilizing hydronium ions (H₃O⁺ ToF-CIMS) for measurements of volatile organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Measurement Techniques* 9, 2735-2752.

Zhou, L., Shen, F., Tian, X., Wang, D., Zhang, T., Chen, W., 2013. Stable Cu₂O nanocrystals grown on functionalized graphene sheets and room temperature H₂S gas sensing with ultrahigh sensitivity. *Nanoscale* 5, 1564-1569.