

# PROJET DE NORME INTERNATIONALE

## ISO/DIS 2611-1

ISO/TC 193/SC 1

Secrétariat: NEN

Début de vote:  
2023-06-08

Vote clos le:  
2023-08-31

---

---

## Analyse du gaz naturel — Biométhane — Détermination des composés halogénés —

### Partie 1: Détermination de la teneur en HCl et HF par chromatographie ionique

*Analysis of natural gas — Biomethane — Determination of halogenated compounds —  
Part 1: HCl and HF content by ion chromatography*

ICS: 75.060

CE DOCUMENT EST UN PROJET DIFFUSÉ POUR OBSERVATIONS ET APPROBATION. IL EST DONC SUSCEPTIBLE DE MODIFICATION ET NE PEUT ÊTRE CITÉ COMME NORME INTERNATIONALE AVANT SA PUBLICATION EN TANT QUE TELLE.

OUTRE LE FAIT D'ÊTRE EXAMINÉS POUR ÉTABLIR S'ILS SONT ACCEPTABLES À DES FINS INDUSTRIELLES, TECHNOLOGIQUES ET COMMERCIALES, AINSI QUE DU POINT DE VUE DES UTILISATEURS, LES PROJETS DE NORMES INTERNATIONALES DOIVENT PARFOIS ÊTRE CONSIDÉRÉS DU POINT DE VUE DE LEUR POSSIBILITÉ DE DEVENIR DES NORMES POUVANT SERVIR DE RÉFÉRENCE DANS LA RÉGLEMENTATION NATIONALE.

LES DESTINATAIRES DU PRÉSENT PROJET SONT INVITÉS À PRÉSENTER, AVEC LEURS OBSERVATIONS, NOTIFICATION DES DROITS DE PROPRIÉTÉ DONT ILS AURAIENT ÉVENTUELLEMENT CONNAISSANCE ET À FOURNIR UNE DOCUMENTATION EXPLICATIVE.

Le présent document est distribué tel qu'il est parvenu du secrétariat du comité.

**TRAITEMENT PARALLÈLE ISO/CEN**



Numéro de référence  
ISO/DIS 2611-1:2023(F)

© ISO 2023



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2023

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8  
CH-1214 Vernier, Genève  
Tél.: +41 22 749 01 11  
E-mail: [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web: [www.iso.org](http://www.iso.org)

Publié en Suisse

<b>Sommaire</b>	<b>Page</b>
Avant-propos.....	v
Introduction.....	vi
<b>1</b> <b>Domaine d'application</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Références normatives</b> .....	<b>1</b>
<b>3</b> <b>Termes et définitions</b> .....	<b>1</b>
<b>4</b> <b>Symboles et abréviations</b> .....	<b>2</b>
<b>4.1</b> <b>Symboles</b> .....	<b>2</b>
<b>4.2</b> <b>Abréviations</b> .....	<b>3</b>
<b>5</b> <b>Principe</b> .....	<b>3</b>
<b>6</b> <b>Réactifs et consommables</b> .....	<b>3</b>
<b>6.1</b> <b>Eau</b> .....	<b>3</b>
<b>6.2</b> <b>Solutions aqueuses</b> .....	<b>3</b>
<b>6.3</b> <b>Solutions étalons mères d'anions chlorure et fluorure</b> .....	<b>3</b>
<b>6.4</b> <b>Solutions étalons d'anions chlorure et fluorure</b> .....	<b>3</b>
<b>6.5</b> <b>Solutions d'étalonnage d'anions chlorure et fluorure</b> .....	<b>4</b>
<b>6.6</b> <b>Blanc</b> .....	<b>4</b>
<b>6.7</b> <b>Éluants</b> .....	<b>4</b>
<b>6.8</b> <b>Filtres à quartz</b> .....	<b>4</b>
<b>6.9</b> <b>Filtres à seringue</b> .....	<b>4</b>
<b>6.10</b> <b>Tubes adsorbants</b> .....	<b>4</b>
<b>7</b> <b>Appareillage</b> .....	<b>4</b>
<b>7.1</b> <b>Système de chromatographie ionique</b> .....	<b>5</b>
<b>7.2</b> <b>Exigences de qualité pour la colonne de séparation</b> .....	<b>5</b>
<b>8</b> <b>Échantillonnage et prétraitement de l'échantillon</b> .....	<b>6</b>
<b>8.1</b> <b>Généralités</b> .....	<b>6</b>
<b>8.2</b> <b>Matériel d'échantillonnage</b> .....	<b>6</b>
<b>8.2.1</b> <b>Filtre</b> .....	<b>6</b>
<b>8.2.2</b> <b>Cartouches</b> .....	<b>6</b>
<b>8.2.3</b> <b>Pompe</b> .....	<b>6</b>
<b>8.3</b> <b>Échantillonnage</b> .....	<b>6</b>
<b>8.3.1</b> <b>Méthode par filtres</b> .....	<b>6</b>
<b>8.3.2</b> <b>Méthode par cartouches</b> .....	<b>7</b>
<b>8.4</b> <b>Méthode par filtres</b> .....	<b>7</b>
<b>8.4.1</b> <b>Ouvrir la cassette en veillant à ne pas perdre les particules déposées sur les parois et à ne pas polluer les filtres imprégnés.</b> .....	<b>7</b>
<b>8.4.2</b> <b>Méthode par cartouches</b> .....	<b>7</b>
<b>9</b> <b>Mode opératoire</b> .....	<b>7</b>
<b>9.1</b> <b>Généralités</b> .....	<b>7</b>
<b>9.2</b> <b>Étalonnage</b> .....	<b>8</b>
<b>9.3</b> <b>Mesurage</b> .....	<b>8</b>
<b>10</b> <b>Calcul</b> .....	<b>8</b>
<b>11</b> <b>Expression des résultats</b> .....	<b>9</b>
<b>12</b> <b>Caractéristiques de performance</b> .....	<b>10</b>
<b>12.1</b> <b>Contrôle de l'étalonnage</b> .....	<b>10</b>
<b>12.2</b> <b>Données de performance</b> .....	<b>10</b>
<b>13</b> <b>Rapport d'essai</b> .....	<b>10</b>

<b>Annexe A (informative) Caractéristiques de la méthode.....</b>	<b>11</b>
<b>Annexe B (informative) Génération dynamique de HCl et HF.....</b>	<b>15</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>16</b>

## Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier, de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir [www.iso.org/directives](http://www.iso.org/directives)).

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de brevets. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié tout ou partie de tels droits de brevets. Les détails concernant les références aux droits de brevets identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir [www.iso.org/brevets](http://www.iso.org/brevets)).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir [www.iso.org/iso/avant-propos](http://www.iso.org/iso/avant-propos).

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 193, *Gaz naturel*, sous-comité SC 1, *Analyse du gaz naturel*.

Une liste de toutes les parties de la série ISO 2611 se trouve sur le site web de l'ISO.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse [www.iso.org/fr/members.html](http://www.iso.org/fr/members.html).

## Introduction

Le présent document fait partie d'une approche modulaire horizontale qui comprend une méthode d'essai pour déterminer la teneur totale en chlore, fluor et composés organiques volatils (COV) halogénés dans le biométhane.

La méthode décrite pour mesurer le chlorure d'hydrogène (HCl) et le fluorure d'hydrogène (HF) dans le biométhane repose sur l'absorption de ces composants sur un filtre en fibre de quartz imprégné d'alcali. Les anions chlorure et fluorure sont ensuite analysés par chromatographie ionique (IC) avec détection conductimétrique. Les concentrations sont exprimées en équivalent d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique aux conditions de référence appropriées.

# Analyse du gaz naturel — Biométhane — Détermination des composés halogénés —

## Partie 1 : Détermination de la teneur en HCl et HF par chromatographie ionique

### 1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode pour la détermination de la concentration d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide fluorhydrique (HF) dans le biométhane, après absorption sur un filtre en fibre de quartz imprégné d'alcali ou dans un piège adsorbant, par chromatographie ionique (CI) avec détection conductimétrique.

Cette méthode est applicable au biométhane pour des niveaux de concentration allant de 0,07 mg/m<sup>3</sup> à 35 mg/m<sup>3</sup> pour HCl et de 0,07 mg/m<sup>3</sup> à 20 mg/m<sup>3</sup> pour HF.

Sauf indication contraire, toutes les concentrations figurant dans la présente norme sont données dans des conditions de référence normalisées (voir l'ISO 13443<sup>[3]</sup>). D'autres conditions peuvent être appliquées.

Cette méthode s'applique également au biogaz. Elle est destinée à aider à l'évaluation de la conformité du biométhane et du biogaz conformément aux spécifications, par exemple celles de l'EN 16723 <sup>[1][2]</sup>.

### 2 Références normatives

Les documents suivants sont cités dans le texte de sorte qu'ils constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 6974-1, *Gaz naturel — Détermination de la composition et de l'incertitude associée par chromatographie en phase gazeuse — Partie 1 : Lignes directrices générales et calcul de la composition*

ISO 6974-2, *Gaz naturel — Détermination de la composition et de l'incertitude associée par chromatographie en phase gazeuse — Partie 2 : Calculs d'incertitude*

ISO 6974-3, *Gaz naturel — Détermination de la composition et de l'incertitude associée par chromatographie en phase gazeuse — Partie 3 : Fidélité et biais*

ISO 6976, *Gaz naturel — Calcul des pouvoirs calorifiques, de la masse volumique, de la densité relative et des indices de Wobbe à partir de la composition*

ISO 14532, *Gaz naturel — Vocabulaire*

ISO 3696, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai*

ISO 10304-1, *Qualité de l'eau — Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide — Partie 1 : Dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate*

### 3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions de l'ISO 14532 ainsi que les suivants s'appliquent.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes :

- ISO Online browsing platform : disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia : disponible à l'adresse <https://www.electropedia.org/>

### 3.1

#### **analyte**

élément, ion ou substance à déterminer par une méthode analytique

[SOURCE : EN 16687:2015, 4.1.11]

### 3.2

#### **limite de quantification**

##### **LOQ**

la plus faible concentration en analyte pouvant être quantifiée avec un niveau acceptable de fidélité et de justesse dans les conditions de l'essai

[SOURCE : ISO 16140-1:2016(fr), 2.36]

### 3.3

#### **échantillon pour laboratoire**

échantillon destiné à être utilisé pour un contrôle ou pour des essais en laboratoire

[SOURCE : ISO 11074:2015, 4.3.7]

## 4 Symboles et abréviations

### 4.1 Symboles

Symbole	Description	Unité
$\rho_{(x)}$	Concentration de chlorure d'hydrogène ou de fluorure d'hydrogène gazeux dans le biométhane	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
$\rho_{(x-)}$	Concentration en ions chlorures ou fluorures	$\mu\text{g}/\text{l}$
$M_{(x-)}$	Masse molaire des ions chlorures ou fluorures	$\text{g}/\text{mol}$
$M_{(x)}$	Masse molaire du chlorure d'hydrogène ou du fluorure d'hydrogène	$\text{g}/\text{mol}$
$m_{(x)}$	Masse des chlorures ou des fluorures gazeux recueillis	$\mu\text{g}$
$V_s$	Volume de la solution d'extrait	$\text{l}$
$V_{\text{gaz}}$	Volume du gaz prélevé	$\text{m}^3$
$q_v$	Débit volumétrique du gaz pendant l'échantillonnage	$\text{ml}/\text{min}$
$p_0$	Pression aux conditions de référence	$\text{kPa}$
$p_{\text{gaz}}$	Pression aux conditions d'échantillonnage	$\text{kPa}$
$t$	Durée de l'échantillonnage	$\text{min}$
$T_0$	Température aux conditions de référence	$\text{K}$
$T_{\text{gaz}}$	Température aux conditions d'échantillonnage	$\text{K}$
$Z$	Facteur de compressibilité	$1$

## 4.2 Abréviations

DC	Détecteur coulométrique
SI	Système international d'unités

## 5 Principe

L'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide fluorhydrique (HF) contenus dans le biométhane sont piégés sur un filtre en fibre de quartz imprégné d'alcali. Les halogénures inorganiques adsorbés sont élués par extraction aqueuse avec une étape de sonification.

NOTE Lorsque le terme « biométhane » est utilisé, il est sous-entendu qu'il couvre également le biogaz.

L'analyse instrumentale des chlorures et des fluorures dans les extraits est réalisée par chromatographie ionique avec un détecteur conductimétrique (DC).

Lors de l'utilisation de DC, il est essentiel que les éluants présentent une conductivité suffisamment faible. C'est pourquoi les DC sont habituellement associés à un dispositif suppresseur (échangeur de cations), qui réduit la conductivité de l'éluant et transforme les espèces de l'échantillon en leurs acides respectifs.

## 6 Réactifs et consommables

Utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue. Peser les réactifs selon une incertitude relative élargie de  $\pm 1\%$  ( $k = 2$ ) de la masse nominale, sauf indication contraire.

### 6.1 Eau

L'eau utilisée dans cette méthode doit être de qualité 1 conformément à l'ISO 3696.

### 6.2 Solutions aqueuses

Solution de carbonate de sodium,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  avec une concentration massique de  $50\text{ g l}^{-1}$ .

Solution de bicarbonate de sodium,  $\text{NaHCO}_3$  avec une concentration en quantité de matière de  $0,0024\text{ mol l}^{-1}$ .

### 6.3 Solutions étalons mères d'anions chlorure et fluorure

Les solutions doivent avoir une concentration massique de  $\rho_X = 1\,000\text{ mg l}^{-1} \pm 10\text{ mg l}^{-1}$  ( $k = 2$ ) chacune.

Des solutions mères constituées d'une seule espèce d'anion et d'un mélange d'anions ayant les spécifications adaptées et exigées sont disponibles dans le commerce. Ces solutions sont stables durant plusieurs mois. Les solutions utilisées doivent respecter des concentrations certifiées avec une traçabilité métrologique acceptable et une incertitude déclarée.

### 6.4 Solutions étalons d'anions chlorure et fluorure

En fonction des concentrations attendues, préparer des solutions étalons simples ou mixtes des anions chlorure et fluorure à partir de la solution étalon mère (6.4). Conserver les solutions étalons dans des flacons de polyéthylène.

Les équipements utilisés (par exemple les balances et les récipients jaugés en verre) doivent être étalonnés, ou leurs performances vérifiées. Le calcul de la ou des concentrations de la ou des solutions étalons doit comprendre l'évaluation de l'incertitude de mesure associée à la concentration.

NOTE Des recommandations relatives à l'évaluation de l'incertitude de mesure sont données dans la référence [4].

Par exemple, une solution étalon mixte d'anions chlorure et fluorure,  $\rho_X = 10 \text{ mg l}^{-1}$  chacune, est obtenue en pipettant, à l'aide d'une pipette jaugée, 1,0 ml de chacune des solutions étalons mères (6.3) dans une fiole jaugée de 100 ml et en complétant la fiole au volume avec de l'eau (6.1).

Ces solutions doivent être conservées à l'abri de la lumière, entre 2 °C et 8 °C dans des flacons de polyéthylène, et doivent être utilisées jusqu'à une semaine après leur préparation.

## 6.5 Solutions d'étalonnage d'anions chlorure et fluorure

En fonction des concentrations attendues dans l'échantillon, utiliser la solution étalon (6.4) pour préparer, par exemple, 5 à 10 solutions d'étalonnage réparties aussi uniformément que possible dans la plage de travail. La plage de travail doit être suffisamment large pour permettre l'interpolation des concentrations des extraits envisagés préparés à partir d'échantillons de biométhane (voir Article 9).

**EXEMPLE** Procéder, par exemple, comme suit pour la plage allant de 0,05 mg l<sup>-1</sup> à 0,5 mg l<sup>-1</sup> : pipetter les volumes suivants dans une série de fioles jaugées de 20 ml, à l'aide d'une micropipette étalonnée : 100 µl, 200 µl, 300 µl, 400 µl, 500 µl, 600 µl, 700 µl, 800 µl, 900 µl ou 1 000 µl de la solution étalon (6.5.2) et diluer au volume requis avec de l'eau (6.1).

Les concentrations nominales des anions dans ces solutions d'étalonnage sont les suivantes : 0,05 mg l<sup>-1</sup>, 0,1 mg l<sup>-1</sup>, 0,15 mg l<sup>-1</sup>, 0,2 mg l<sup>-1</sup>, 0,25 mg l<sup>-1</sup>, 0,3 mg l<sup>-1</sup>, 0,35 mg l<sup>-1</sup>, 0,4 mg l<sup>-1</sup>, 0,45 mg l<sup>-1</sup> ou 0,5 mg l<sup>-1</sup>, respectivement.

Préparer les solutions d'étalonnage le jour de leur utilisation.

## 6.6 Blanc

Remplir une fiole jaugée (par exemple, une fiole de 100 ml) avec de l'eau (6.1).

## 6.7 Éluants

Dégazer la totalité de l'eau utilisée pour la préparation de l'éluant. Afin de réduire au minimum le développement de bactéries ou d'algues, préparer des éluants frais si les éluants actuels datent de plus de 3 jours.

Le choix de l'éluant (par exemple, hydroxyde de potassium, KOH) dépend de la colonne choisie. Consulter la documentation de la colonne ou demander conseil au fournisseur de la colonne. La combinaison choisie de la colonne de séparation et de l'éluant doit satisfaire aux exigences de résolution énoncées en 7.2.

## 6.8 Filtres à quartz

Filtres en fibre de quartz adaptés à l'échantillonnage gazeux des gaz acides d'un diamètre approprié dans une cassette de prélèvement, de porosité 2,5 µm.

## 6.9 Filtres à seringue

Filtre à seringue en nylon d'un diamètre de 0,45 µm.

## 6.10 Tubes adsorbants

Cartouches de gel de silice activé, spécialement nettoyées, adaptées au prélèvement actif de l'air (gaz). Taille des particules : 20 mailles – 40 mailles.

## 7 Appareillage

Appareillage de laboratoire courant et, en particulier, ce qui suit :

## 7.1 Système de chromatographie ionique

En général, il est constitué des composants suivants (voir Figure 1) :

- Réservoir d'éluant et une unité de dégazage
- Pompe pour HPLC sans partie métallique
- Précolonne, si nécessaire
- Colonne de séparation, ayant la performance de séparation spécifiée (7.2)
- Détecteur de conductivité (DC)
- Dispositif d'enregistrement (par exemple un ordinateur équipé d'un logiciel d'acquisition et d'évaluation des données)

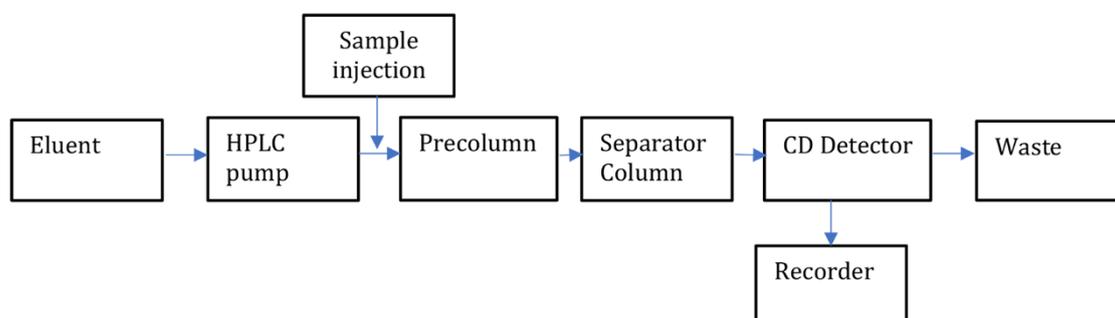


Figure 1 – Système de chromatographie ionique

Texte EN	Texte FR
Sample injection	Injection de l'échantillon
Eluent	Éluant
HPLC pump	Pompe HPLC
Precolumn	Précolonne
Separator column	Colonne de séparation
CD Detector	Détecteur DC
Waste	Déchets
Recorder	Enregistreur

## 7.2 Exigences de qualité pour la colonne de séparation

Dans les chromatogrammes d'échantillons et de solutions étalons, la résolution de pic,  $R$ , entre l'anion d'intérêt et son pic le plus proche, ne doit pas descendre au-dessous de 1,3.

Les conditions de séparation doivent être telles que des anions pouvant éventuellement interférer n'interféreront pas avec l'anion d'intérêt. Des interactions sont possibles avec les acides organiques, tels que l'acide acétique et l'acide formique. Lorsque cela est pertinent, les conditions de la colonne et de la séparation doivent être évaluées pour confirmer l'absence de telles interférences.

Une précolonne est utilisée afin de protéger la colonne. Il convient de l'utiliser si le fabricant de la colonne le recommande.

## **8 Échantillonnage et prétraitement de l'échantillon**

### **8.1 Généralités**

Les chlorures et fluorures gazeux peuvent être prélevés simultanément. Deux méthodes différentes peuvent être utilisées pour l'échantillonnage, l'une employant un filtre à quartz et l'autre des cartouches/tubes adsorbants. Pour évaluer les performances des méthodes, une génération dynamique comme indiqué à l'Annexe B peut être appliquée.

### **8.2 Matériel d'échantillonnage**

#### **8.2.1 Filtre**

Filtre en microfibre de quartz, adapté aux matières particulaires de 10 µm et 2,5 µm, est imprégné par dépôt de 500 µl d'une solution de carbonate préparée à 50 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> par litre. Après l'imprégnation, sécher le filtre dans un four ventilé à une température d'environ 50 °C pendant au moins 1 h.

Deux filtres en fibre de quartz imprégnés d'alcali sont exigés. Placer un premier filtre au fond de la cassette de prélèvement et un second filtre sur le dessus de la cassette de prélèvement.

#### **8.2.2 Cartouches**

Utiliser des filtres en fibre de verre spécialement nettoyés à l'aide de gel de silice activé (20/40). Les cartouches sont divisées en deux sections par un filtre en fibre de verre. La première section recueille HCl et HF et la deuxième section est une section de secours qui recueille la quantité d'acides qui n'a pas été recueillie dans la première section.

La cassette de prélèvement avec les filtres imprégnés peut être conservée pendant 3 mois après sa préparation.

#### **8.2.3 Pompe**

Utiliser une pompe étanche capable d'échantillonner le gaz à un débit déterminé. Pour l'échantillonnage à l'aide de filtres à quartz, utiliser une pompe dont le débit est compris entre 1 l min<sup>-1</sup> et 3 l min<sup>-1</sup> et pour l'échantillonnage à l'aide de cartouches, utiliser une pompe dont le débit est compris entre 0,1 l min<sup>-1</sup> et 1 l min<sup>-1</sup>.

## **8.3 Échantillonnage**

### **8.3.1 Méthode par filtres**

L'échantillonnage est effectué selon des débits volumétriques contrôlés de 1 l/min pendant 30 min sur les filtres en fibre de quartz imprégnés d'alcali.

Les deux filtres sont placés l'un après l'autre dans le support, le second filtre servant de témoin pour vérifier si HCl ou HF passe à travers le premier filtre.

### 8.3.2 Méthode par cartouches

Dans le tube adsorbant, l'échantillonnage est effectué avec un volume de débit contrôlé fixé à un maximum de 0,5 l/min pendant 20 min ou moins si l'échantillon contient une forte concentration de HCl ou de HF. Le tube est divisé en deux sections, la seconde section permettant de vérifier si HCl ou HF n'a pas été entièrement adsorbé dans la première.

Pour les deux méthodes, le débit volumétrique doit être mesuré à l'aide d'un débitmètre étalonné. L'étalonnage doit tenir compte de tous les effets éventuels du biométhane. Le débit volumétrique, la température, la pression et le temps d'échantillonnage doivent être consignés. Le volume de gaz est calculé comme suit :

$$V_{\text{gaz}} = q_v \cdot t \cdot \frac{Z(T_0, p_0)}{Z(T_{\text{gaz}}, p_{\text{gaz}})} \quad (1)$$

Les facteurs de compressibilité  $Z(T_0, p_0)$  et  $Z(T_{\text{gaz}}, p_{\text{gaz}})$  doivent être calculés conformément à l'ISO 6976. Si la composition du biométhane n'est pas connue, elle doit être mesurée conformément à l'ISO 6974. Pour les besoins du présent document, l'incertitude de mesure associée aux facteurs de compressibilité peut être ignorée.

Prétraitement des échantillons

## 8.4 Méthode par filtres

### 8.4.1 Ouvrir la cassette en veillant à ne pas perdre les particules déposées sur les parois et à ne pas polluer les filtres imprégnés.

Placer chaque filtre utilisé pour l'échantillonnage, les blancs de laboratoire et de terrain séparément au fond des béciers ou des flacons. Déposer 20 ml d'eau sur chaque filtre. Si nécessaire, ce volume d'eau peut être adapté pour obtenir un extrait plus concentré.

Passer les récipients aux ultrasons pendant 5 min dans un bain à température ambiante.

L'extrait doit être filtré à 0,45 µm avec un filtre à seringue en nylon avant d'être injecté en vue de l'analyse.

### 8.4.2 Méthode par cartouches

Retirer les tubes de la ligne d'échantillonnage en veillant à ne pas briser le verre.

Couper la première extrémité du piège, retirer la laine de verre et la placer dans la première fiole. Retirer le matériau adsorbant du tube et l'ajouter dans la première fiole en polyéthylène avec 10 ml de solution de 0,003 M  $\text{CO}_3^{2-}$  / 0,0024 mol l<sup>-1</sup>  $\text{HCO}_3^-$ . Faire bouillir la fiole pendant 10 min dans de l'eau pure, refroidir et diluer avec de l'eau dans une fiole graduée. Procéder de la même manière pour la section arrière.

Si le volume est inférieur à 10 ml, ajouter de l'eau jusqu'à obtenir un volume final de l'extrait de 10 ml.

## 9 Mode opératoire

### 9.1 Généralités

La méthode d'analyse décrite dans l'ISO 10304-1 doit être utilisée. Ce qui suit n'est donc qu'un rappel des aspects essentiels du mode opératoire.

Régler le système de chromatographie ionique (7.1) conformément aux instructions du fabricant de l'instrument. L'Annexe A donne un exemple de condition analytique appropriée.

Laisser couler l'éluant, attendre une ligne de base stable et s'assurer que le système est exempt de chlorure et de fluorure en injectant de l'eau.

Effectuer l'étalonnage comme décrit en 9.2. Mesurer les solutions d'échantillons, d'étalonnage (6.6) et le blanc (6.7) comme décrit en 9.3.

## 9.2 Étalonnage

Préparer les solutions d'étalonnage comme décrit en 6.6.

Injecter les solutions d'étalonnage (voir 6.6), y compris un blanc, pour couvrir la plage de concentration attendue des échantillons, tout en restant dans la plage de réponse linéaire de l'appareillage. Identifier les pics correspondant aux anions en comparant les temps de rétention à ceux des solutions d'étalonnage (6.6). L'écart des temps de rétention ne doit pas dépasser  $\pm 10\%$  dans un lot.

À l'aide d'une régression linéaire ou quadratique, établir l'équation de la droite ou de la courbe de référence.

Ajuster la fonction d'étalonnage établie, si nécessaire (par exemple, mesurer des solutions étalons de différentes concentrations d'anions dans les tiers inférieur et supérieur de la plage de travail).

## 9.3 Mesurage

Après avoir établi la fonction d'étalonnage, injecter l'échantillon dans le chromatographe et mesurer les pics comme décrit ci-dessus (9.2).

NOTE L'utilisation d'une précolonne est recommandée non seulement pour les analyses d'extraits aqueux chargés avec les matrices constituées de filtre à carbonates, mais aussi pour protéger la colonne de séparation analytique.

Si la concentration de l'analyte est supérieure à la plage d'étalonnage, diluer l'échantillon ou établir une fonction d'étalonnage distincte pour une plage de travail supérieure, puis procéder de nouveau à l'analyse.

Si la concentration de l'analyte est inférieure à la plage d'étalonnage, établir une fonction d'étalonnage distincte pour la plage de travail inférieure, puis procéder de nouveau à l'analyse, si nécessaire.

Si des interférences matricielles sont attendues, utiliser la méthode des ajouts dosés afin de confirmer les résultats (vérifier les pics en comparant le temps de rétention de l'échantillon dopé à celui de l'échantillon d'origine).

Mesurer le blanc (6.7) de la même manière que l'échantillon.

## 10 Calcul

Calculer la concentration,  $C_{(x)}$ , en microgrammes par litre ou en milligrammes par litre, des ions chlorures et des ions fluorures dans la solution d'extrait en utilisant les surfaces ou hauteurs des pics conformément à la fonction d'étalonnage utilisée (9.2).

Tenir compte de toutes les étapes de dilution.

La masse de chlorures (HCl) et de fluorures (HF) gazeux dans les filtres est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$m_X = \rho_{(X^-)} V_S \frac{M_{(X)}}{M_{(X^-)}} \quad (2)$$

où

$m_{(X)}$  est la quantité de chlorures ou de fluorures gazeux recueillis en  $\mu\text{g}$  ;

$\rho_{(X^-)}$  est la concentration en ions chlorures ou fluorures en  $\mu\text{g/l}$  ;

$V_S$  est le volume de la solution d'extrait (voir 8.4), en litres (l) ;

$M_{(X^-)}$  est la masse molaire des ions chlorures ou fluorures ;

$M_{(X)}$  est la masse molaire du chlorure d'hydrogène ou du fluorure d'hydrogène.

En fonction des conditions d'échantillonnage, les concentrations de chlorure d'hydrogène ou de fluorure d'hydrogène dans le biométhane sont calculées à l'aide de la formule suivante :

$$p_X = 1000 \frac{m_{(X)}}{V_{\text{gaz}}} \quad (3)$$

où

$m_{(X)}$  est la quantité de chlorures ou de fluorures gazeux recueillis en  $\mu\text{g}$  ;

$\rho_{(X)}$  est la concentration de chlorures d'hydrogène ou de fluorures d'hydrogène gazeux dans le biométhane en  $\mu\text{g/m}^3$  ;

$V_{\text{gaz}}$  est le volume d'échantillonnage (voir 8.3), en litres (l).

Lors de l'évaluation de l'incertitude de mesure, il convient de tenir compte des facteurs suivants :

- Répétabilité ;
- Reproductibilité ;
- Récupération ;
- Échantillonnage.

NOTE Des recommandations sur l'évaluation de l'incertitude de mesure et l'évaluation de la performance des méthodes sont données dans les références. <sup>[4][5][6]</sup>

## 11 Expression des résultats

Les résultats doivent être consignés à l'aide des unités SI (par exemple  $\mu\text{g/m}^3$ ) et doivent inclure l'incertitude de mesure.

En général, les valeurs ne doivent pas être exprimées avec une exactitude supérieure à trois chiffres significatifs. L'arrondissement des valeurs dépend des statistiques des procédures de contrôle qualité mentionnées plus haut et des exigences de l'analyse.

Il convient que l'incertitude de mesure consignée pour les résultats reflète les résultats des mesures de contrôle qualité et intègre l'écart entre chaque relevé pour l'échantillon en question.

## **12 Caractéristiques de performance**

### **12.1 Contrôle de l'étalonnage**

Pour démontrer la traçabilité de l'étalonnage, une solution de vérification de l'étalonnage dont la concentration est certifiée et l'incertitude de mesure connue doit être utilisée. En outre, cette solution ou une solution d'étalonnage peut être utilisée pour contrôler la dérive pendant le cycle de mesurage. L'écart accepté doit se situer dans la limite de la politique de contrôle qualité du laboratoire.

### **12.2 Données de performance**

Les caractéristiques de performance ont été déterminées dans le cadre d'une étude de validation. Les résultats de cette étude figurent à l'Annexe A.

## **13 Rapport d'essai**

Les travaux effectués par le laboratoire d'essai doivent faire l'objet d'un rapport présentant les résultats des essais avec exactitude, clarté et sans ambiguïté ainsi que toutes les autres informations pertinentes.

Le rapport d'essai doit inclure :

- 1) la date, l'heure et le lieu de l'échantillonnage ;
- 2) la valeur, l'incertitude élargie et le facteur d'élargissement utilisés ;
- 3) les conditions de référence utilisées ;
- 4) une référence au présent document.

NOTE L'ISO/IEC 17025<sup>[7]</sup> contient des recommandations supplémentaires sur les rapports d'essai.

## Annexe A (informative)

### Caractéristiques de la méthode

#### A.1 Conditions analytiques

À titre d'exemple, l'analyse des échantillons a été réalisée sur un chromatographe Thermo Scientific avec détecteur conductimétrique (modèle ICS 5000+).

Les conditions analytiques étaient les suivantes :

- Précolonne et colonne : AG19 et AS19 4 mm/250 mm (Thermo Scientific) ;
- Débit : 1 ml/min ;
- Éluant : KOH ;
- Température de la colonne : 30 °C ;
- Volume d'injection : 25 µl ;
- Mode d'élution : gradient de concentration de l'éluant ;

Temps (min)	Événements	c/mmol l <sup>-1</sup> KOH
-7	Stabilisation	10
0	Début de l'acquisition	10
10		10
1 001		45
17		45
1 701	Fin	10

- Détection : conductimétrique ;
- Température de la cellule conductimétrique : 35 °C ;
- Suppression électrochimique ;
- Suppresseur ASRS – 4 mm (Thermo Scientific) ;
- Courant de suppression : 112 mA ;
- Temps de rétention : 5 min pour le F- et 8,02 min pour le Cl-.

## A.2 Données de validation

La méthode a été validée conformément à la norme NF T 90-210.

Les plages d'étalonnage ont été définies à partir de ce qui suit :

- pour HCl : de 2 µg Cl<sup>-</sup>/filtre à 1 000 µg Cl<sup>-</sup>/filtre, équivalent de 0,07 mg/m<sup>3</sup> à 34,3 mg/m<sup>3</sup> ;
- pour HF : de 2 µg F<sup>-</sup>/filtre à 500 µg F<sup>-</sup>/filtre, équivalent de 0,07 mg/m<sup>3</sup> à 17,5 mg/m<sup>3</sup>.

Les incertitudes élargies ont été calculées conformément aux exigences de l'ISO 11352 [8].

**Tableau A.1 - Incertitudes élargies ( $k = 2$ ) obtenues aux différents niveaux mis à l'essai pour la méthode par filtres**

Composé	0,49 mg/m <sup>3</sup>	0,98 mg/m <sup>3</sup>	6,13 mg/m <sup>3</sup>	23,3 mg/m <sup>3</sup>
HCl	37 %	14 %	37 %	10 %

Composé	0,71 mg/m <sup>3</sup>	3,83 mg/m <sup>3</sup>	15,3 mg/m <sup>3</sup>
HF	35 %	40 %	13 %

**Tableau A.2 — Incertitudes élargies ( $k = 2$ ) obtenues à différents niveaux mis à l'essai pour la méthode par cartouches avec tubes adsorbants en utilisant un générateur de gaz dynamique comme référence**

Composé	5,09 mg/m <sup>3</sup>	10 mg/m <sup>3</sup>	15,17 mg/m <sup>3</sup>
HCl	12 %	17 %	31 %

Composé	10,34 mg/m <sup>3</sup>	11,05 mg/m <sup>3</sup>
HF	50 %	50 %

Exemple : un chromatogramme obtenu, comme montré dans la Figure A.1, avec la séparation chromatographique pour les chlorures et les fluorures dans une solution étalon préparée à 0,5 mg/l (fluorure) et 1 mg/l (chlorure).

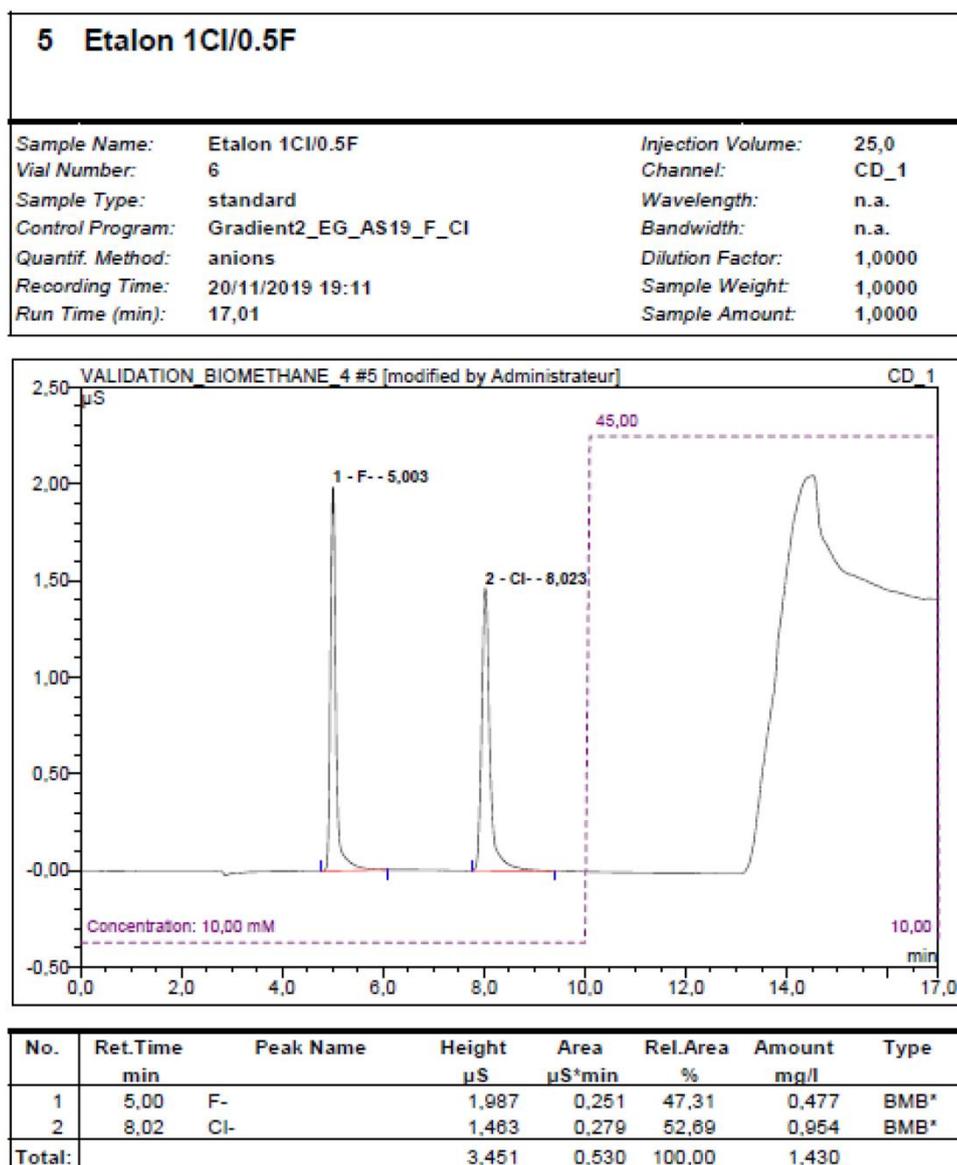


Figure A.1 – Exemple de chromatogramme Cl pour un étalon à 0,5 mg F/l et 1 mg Cl/l

Texte EN	Texte FR
Sample name : Etalon 1Cl/0.5F	Nom de l'échantillon : Étalon 1 Cl/0,5 F
Vial Number : 6	Numéro de flacon : 6
Sample Type : standard	Type d'échantillon : étalon
Control Program : Gradient2_EG_AS19_F_CI	Programme de contrôle : Gradient2_EG_AS19_F_CI
Quantif. Method : anions	Méthode de quantification : anions
Recording Time : 20/11/2019 19:11	Heure de l'enregistrement : 20/11/2029 19h11

Run Time (min) : 17,01	Durée de l'analyse (min) : 17,01
Injection Volume : 25,0	Volume d'injection : 25,0
Channel : CD_1	Canal : CD_1
Wavelength : n.a	Longueur d'onde : s. o.
Bandwidth : n.a	Largeur de bande : s. o.
Dilution Factor : 1,0000	Facteur de dilution : 1,000 0
Sample Weight : 1,0000	Masse de l'échantillon : 1,000 0
Sample Amount : 1,0000	Quantité d'échantillon : 1,000 0
VALIDATION_BIOMETHANE_4#5 [modified by Administrateur]	VALIDATION_BIOMÉTHANE_4#5 [modifié par Administrateur]
Concentration : 10,00 mM	Concentration : 10,00 mM
No.	N°
Ret. Time min	Temps de rétention min
Peak Name	Nom du pic
Height $\mu$ S	Hauteur $\mu$ S
Area $\mu$ S*min	Surface $\mu$ S*min
Rel.Area %	Surface relative %
Amount mg/l	Quantité mg/l
Type	Type
Total	Total
BMB*	BMB*
BMB*	BMB*

## **Annexe B** (informative)

### **Génération dynamique de HCl et HF**

Sous forme gazeuse, HCl et HF sont des produits chimiques réactifs qui adhèrent facilement aux surfaces des systèmes d'échantillonnage. Pour estimer l'incertitude causée par cet effet sur l'analyse, il est envisageable d'utiliser la méthode de génération dynamique dans le gaz de référence contenant du HCl et du HF.

Il est possible d'appliquer la méthode d'évaporation des liquides pour générer dynamiquement des mélanges de gaz de référence avec une concentration connue précise de HCl et/ou de HF, à des niveaux de concentration appropriés. Dans le cadre de cette méthode, une solution liquide avec une concentration connue de HCl et/ou de HF est mélangée à un gaz vecteur, par exemple du méthane ou du biométhane, à l'aide d'un générateur d'évaporation.

Les débits volumétriques des flux de liquide et de gaz dans le générateur sont déterminés. Connaissant les concentrations de HCl et/ou de HF dans la solution liquide, elles sont utilisées pour calculer les concentrations de HCl et/ou de HF dans le débit de gaz de référence généré.

L'échantillonnage et l'analyse du débit de gaz de référence sont effectués conformément aux Articles 8 et 9 du présent document. Les résultats permettent de déterminer la différence entre les résultats calculés et les résultats analysés. Cette valeur donne une estimation de l'incertitude de la méthode.

## Bibliographie

- [1] EN 16723-1:2016, *Gaz naturel et biométhane pour utilisation dans le transport et biométhane pour injection dans les réseaux de gaz naturel — Partie 1 : Spécifications du biométhane pour injection dans les réseaux de gaz naturel*
- [2] EN 16723-2:2017, *Gaz naturel et biométhane pour utilisation dans le transport et biométhane pour injection dans les réseaux de gaz naturel — Partie 2 : Spécifications du carburant pour véhicules automobiles*
- [3] ISO 13443:1996, *Gaz naturel — Conditions de référence standard*
- [4] ELLISON S.L.R., WILLIAMS A., eds. Guide Eurachem/CITAC : Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3<sup>e</sup> édition, (2012) ISBN 978-0-948926-30-3. Disponible en anglais uniquement sur [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).
- [5] RAMSEY M.H., ELLISON S.L.R., ROSTRON P., eds. Guide Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC : Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches, 2<sup>e</sup> édition, Eurachem (2019). ISBN (978-0-948926-35-8). Disponible en anglais uniquement sur <http://www.eurachem.org>
- [6] MAGNUSSON B., ÖRNEMARK U., eds. Guide Eurachem: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2<sup>e</sup> édition 2014). ISBN 978-91-87461-59-0. Disponible en anglais uniquement sur <http://www.eurachem.org>
- [7] ISO/IEC 17025, *Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais*
- [8] ISO 11352, *Qualité de l'eau — Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité*
- [9] ISO 16140-1, *Microbiologie de la chaîne alimentaire — Validation des méthodes — Partie 1 : Vocabulaire*
- [10] NF T90-210, *Qualité de l'eau — Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire*
- [11] EN 16687, *Produits de construction — Évaluation de l'émission de substances dangereuses — Terminologie*
- [12] ISO 11074, *Qualité du sol — Vocabulaire*