NORME INTERNATIONALE

ISO 6145-11

Première édition
2005-10-15

Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage à l'aide de méthodes volumétriques dynamiques —

Partie 11: Génération électrochimique

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods —

Part 11: Electrochemical generation

ISO 6145-11:2005
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dba8ff37-5e3f-4a05-a6da-1f22a012d128/iso-6145-11-2005

Numéro de référence
ISO 6145-11:2005(F)

© ISO 2005

PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6145-11:2005
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dba8ff37-5e3f-4a05-a6da-1f22a012d128/iso-6145-11-2005

DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2005

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, 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 et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Version française parue en 2008

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos iv
Introduction v
1 Domaine d'application 1
2 Références normatives 1
3 Mode opératoire 2
3.1 Principe 2
3.2 Gaz de complément 2
3.3 Systèmes électrolytiques de génération de gaz 2
3.4 Appareillage 3
3.5 Préparation du mélange de gaz 3
4 Évaluation de l'incertitude 6
4.1 Introduction 6
4.2 Sources d'incertitude 6
4.3 Incertitude de fraction volumique 7
5 Conception de la cellule électrochimique 8
Annexe A (informative) Exemple de cellule électrochimique disponible dans le commerce 9
Annexe B (informative) Schémas de cellules électrolytiques de génération de gaz 11
Annexe C (informative) Schéma d'une alimentation électrique vers la cellule de génération de gaz 12
Annexe D (informative) Tensions de décomposition de solutions entre électrodes de platine lisses 13
Bibliographie 14

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 6145-11:2005
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d0a6ff57-5e3f-4a05-a6da-1f22a012d128/iso-6145-11-2005

© ISO 2005 – Tous droits réservés

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 (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

L'ISO 6145-11 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*.

L'ISO 6145 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage à l'aide de méthodes volumétriques dynamiques*:

ISO 6145-11:2005
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dba8ff37-5e3f-4a05-a6da-1f22a012d128/iso-6145-11-2005

— *Partie 1: Méthodes d'étalonnage*

— *Partie 2: Pompes volumétriques*

— *Partie 4: Méthode continue par seringue d'injection*

— *Partie 5: Dispositifs d'étalonnage par capillaires*

— *Partie 6: Orifices critiques*

— *Partie 7: Régulateurs thermiques de débit-masse*

— *Partie 8: Méthode par diffusion*

— *Partie 9: Méthode par saturation*

— *Partie 10: Méthode par perméation*

— *Partie 11: Génération électrochimique*

La Partie 3 de l'ISO 6145, intitulée *Injections périodiques dans un flux gazeux*, a été retirée par le Comité technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*.

 © ISO 2005 – Tous droits réservés

Introduction

La présente partie de l'ISO 6145 fait partie d'une série de normes portant sur les différentes méthodes volumétriques dynamiques utilisées pour préparer des mélanges de gaz pour étalonnage.

La génération électrochimique de gaz permet de produire des mélanges de gaz pour étalonnage qui, en raison de leur nature corrosive ou de leur faible teneur, sont peu susceptibles d'être stables dans les bouteilles haute pression.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6145-11:2005
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dba8ff37-5e3f-4a05-a6da-1f22a012d128/iso-6145-11-2005

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6145-11:2005
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dba8ff37-5e3f-4a05-a6da-1f22a012d128/iso-6145-11-2005

Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage à l'aide de méthodes volumétriques dynamiques —

Partie 11: Génération électrochimique

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 6145 spécifie une méthode de préparation des mélanges de gaz pour étalonnage par génération électrochimique d'un constituant pour étalonnage et son introduction dans un gaz de complément. En modifiant le débit de gaz ou la charge traversant l'électrolyte de la cellule, il est possible de modifier la composition du mélange de gaz. L'incertitude relative élargie de la teneur en gaz pour étalonnage, U, obtenue en multipliant les incertitudes types relatives combinées par un facteur d'élargissement, $k = 2$, n'est pas supérieure à 5 %.

La méthode décrite dans la présente partie de l'ISO 6145 est destinée à être appliquée à la préparation de mélanges de gaz pour étalonnage dans les gammes de fractions volumiques de (0,1 à 250) $\times 10^{-6}$.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

NOTE 1 Les gaz qui peuvent être produits par génération électrochimique sont l'oxygène (O_2), l'hydrogène (H_2), le cyanure d'hydrogène (HCN), le sulfure d'hydrogène (H_2S), le chlore (Cl_2), le brome (Br_2), le dioxyde de chlore (ClO_2), l'ammoniac (NH_3), l'oxyde d'azote (NO), l'azote (N_2), le dioxyde de carbone (CO_2), le trihydrure de phosphore (PH_3), le trihydrure d'arsenic (AsH_3) et l'ozone (O_3).

ISO 6145-11:2005
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dba8ff37-5e3f-4a05-a6da-1f22a012d128/iso-6145-11-2005

NOTE 2 La méthode a pour mérite de permettre la préparation rapide d'un mélange de gaz pour étalonnage stable, en quelques minutes.

NOTE 3 Les systèmes de mélange de gaz reposant sur la génération électrochimique et les régulateurs thermiques de débit-masse, facilitant le calcul et le contrôle automatique, sont disponibles dans le commerce. Un exemple est donné dans l'Annexe A.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application 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 6143, *Analyse des gaz — Méthodes comparatives pour la détermination et la vérification de la composition des mélanges de gaz pour étalonnage*

ISO 6145-1, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage à l'aide de méthodes volumétriques dynamiques — Partie 1: Méthodes d'étalonnage*

ISO 6145-7:2001, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage à l'aide de méthodes volumétriques dynamiques — Partie 7: Régulateurs thermiques de débit-masse*

© ISO 2005 – Tous droits réservés

3 Mode opératoire

3.1 Principe

La génération électrochimique de gaz est une méthode fondamentale dans laquelle la quantité de constituant de gaz pour étalonnage générée est proportionnelle à la charge transmise. Le coefficient de proportionnalité est l'inverse de la constante de Faraday [la charge électrique transportée par une mole d'électrons (ou ions à charge unique)], qui est égale au produit de la constante d'Avogadro (N_A) et de la charge d'un électron ($-e$).

$$F = N_A \cdot e \tag{1}$$

où

F est 96 485,341 5 C/mol avec une incertitude relative de $4{,}0 \times 10^{-8}$ (voir les Références [1], [2] et [3]).

Le passage d'un courant électrique précis par une cellule détermine la sortie de gaz, sous réserve que les conditions de l'Article 5 soient appliquées.

3.2 Gaz de complément

Le débit de gaz de complément doit être déterminé par l'une des méthodes données dans l'ISO 6145-1.

3.3 Systèmes électrolytiques de génération de gaz

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Le Tableau 1 répertorie quelques exemples de gaz pouvant être préparés avec un rendement quantitatif par électrolyse directe, à l'aide de platine et d'autres électrodes. De même, un exemple de suppression d'un constituant indésirable par adsorption sur le charbon actif entourant l'électrode appropriée est également inclus.

ISO 6145-11:2005
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dba8ff37-5e3f-4a05-a6da-
1f22a012d128/iso-6145-11-2005

Tableau 1 — Systèmes d'électrolyse de génération de gaz

Gaz requis	Système d'électrolyse	Gaz libéré au niveau d'une autre électrode	**Rendement** mole de gaz requis par charge égale du point de vue numérique au nombre de Faraday
O_2 ou H_2	Pt, H_2SO_4, Pt Pt, K_2SO_4, Pt Pt, KOH, Pt	H_2 ou O_2	1/4 (O_2) 1/2 (H_2)
O_2	Pt, H_2SO_4, Hg_2SO_4, +C, Hg Pt, solution neutre, active C Pt, KOH, HgO, +C, Hg Pt, KOH, CdO, Cd	nul	1/4
N_2	Pt, N_2H_4, H_2 SO_4, Pt	H_2	1/4
Cl_2	Pt, NaCl, Pt	H_2	1/2
CO_2	Pt, $H_2C_2O_4$, Pt	H_2	1
NO	Pt, $(NOH)SO_4$, + H_2SO_4, Pt [a]	O_2	1

[a] Ce système a également été utilisé pour générer du dioxyde d'azote [4].

 © ISO 2005 – Tous droits réservés

3.4 Appareillage

3.4.1 Construction de la cellule

La construction de la cellule doit être conçue de manière à s'assurer que le constituant étalonné généré est transféré dans le gaz de complément avec une efficacité maximale adaptée aux besoins de l'étalonnage. Certaines des conditions qui doivent être remplies pour le fonctionnement d'une cellule électrolytique utilisée à cette fin sont données dans l'Article 5. Des exemples de cellules électrolytiques sont présentés aux Figures B.1 et B.2.

3.4.2 Alimentation et contrôle du débit de gaz

3.4.2.1 La teneur du gaz pour étalonnage produit par le système dépend de trois facteurs:

a) le courant fourni à travers la cellule qui génère un débit volumique de constituant de gaz pour étalonnage;

b) le débit (volumique) du gaz de complément; et

c) le rendement de la cellule.

NOTE Le rendement de la cellule est la récupération de fraction du constituant pour étalonnage sur la quantité calculée générée par le courant fourni à la cellule (voir 4.2.3). Il dépend de la conception de la cellule. Des conseils pratiques concernant la conception sont donnés dans l'Article 5 et un exemple est donné dans l'Annexe C.

3.4.2.2 Une batterie capable de fournir une tension comprise entre 0,5 V et 1,0 V, et un milliampèremètre, offrant une plage de mesurage comprise entre 0,5 mA et 5,0 mA avec une incertitude de 1,0 %, sont des éléments adaptés. Des génératrices à courant continu sont une alternative, mais elles peuvent produire une ondulation en courant alternatif, ce qui peut avoir un impact sur le processus d'électrolyse.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 6145-11:2005
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dbac4157-5c5f-4a05-aeab-1b22a012d128/iso-6145-11-2005

3.4.2.3 Une unité de mesure du débit (un compteur de masse thermique, par exemple) étalonné, pour le gaz de complément, entre 0,2 l/min et 5,0 l/min de débit volumique avec une incertitude de 1 %, est adaptée.

NOTE Les méthodes de mesurage du débit du gaz de complément sont données dans l'ISO 6145-1, qui décrit également le mode opératoire d'étalonnage du compteur thermique de débit-masse.

3.5 Préparation du mélange de gaz

3.5.1 Gaz de complément

Le mélange de gaz pour étalonnage doit être préparé en passant le gaz de complément choisi par un régulateur thermique de débit-masse étalonné, à débit connu, à travers la cellule. Si le gaz de complément est de l'air, l'alimentation du régulateur peut être gérée à l'aide d'une petite pompe à air. D'autres gaz de complément peuvent être choisis à l'aide d'une alimentation régulée placée entre une bouteille haute pression et le régulateur. Le gaz de complément doit pouvoir purger la cellule pendant 2 min, puis la tension de la cellule nécessaire à l'électrolyse doit être activée.

La pureté du gaz de complément doit être établie avant l'utilisation, particulièrement concernant les impuretés susceptibles de croiser les réponses ou de réagir avec le gaz généré. Si de l'air pompé est choisi comme gaz de complément, une purification adaptée doit être réalisée pour supprimer toutes les substances gênantes.

3.5.2 Tension

La tension appliquée par la batterie à la cellule doit être augmentée lentement jusqu'au point faisant apparaître des bulles au niveau de l'électrode. La valeur en ce point est appelée tension de décomposition. Il s'agit du point auquel l'électrolyse se produit et le constituant pour étalonnage est produit au niveau de son électrode. La lecture du milliampèremètre est notée lorsque la valeur est stable. Les tensions de décomposition des différents électrolytes sont données dans le Tableau D.1.

© ISO 2005 – Tous droits réservés

La variation du débit du gaz de complément ou du courant qui passe par la cellule permet désormais d'obtenir différentes valeurs de teneur du mélange de gaz pour étalonnage. Il est recommandé de sélectionner le paramètre le plus proche du milieu de gamme.

3.5.3 Calcul de la teneur du mélange de gaz

La fraction volumique du constituant pour étalonnage, φ_A, du mélange de gaz pour étalonnage est calculée à partir de la relation:

$$\varphi_A = \frac{q_A}{q_A + q_B} \tag{2}$$

dans laquelle q_A et q_B sont les débits volumiques du constituant pour étalonnage et du gaz de complément, respectivement.

L'apport du constituant pour étalonnage peut être ignoré compte tenu du débit de gaz de complément, auquel cas l'Équation (2) devient:

$$\varphi_A = \frac{q_A}{q_B} \tag{3}$$

q_A est calculé à partir de l'Équation (4) et q_B est le débit de gaz de complément en millilitres par seconde (ml/s).

$$q_A = \left(\frac{I \cdot K \cdot V_m}{z \cdot F}\right) \cdot \left(\frac{T_1}{T_R}\right) \tag{4}$$

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

où

ISO 6145-11:2005
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dba8ff37-5e3f-4a05-a6da-1122a012d128/iso-6145-11-2005

q_A est le débit volumique du gaz pour étalonnage, en millilitres par seconde (ml/s);

I est le courant électrique, en ampères (A);

V_m est le volume molaire du gaz généré par la charge numériquement égale au nombre de Faraday, en litres par mole (l/mol);

F est la constante de Faraday (voir 3.1; 96 485,341 5 C/mol);

z est le nombre de charges d'électrons portées par un ion;

T_1 est la température de la cellule, en général ambiante;

T_R est la température de référence, en général 273,15 K.

K est le coefficient sans dimension déterminé par le rendement de la cellule et la réaction d'électrolyse (voir Tableau 1), en général indiqué par le fabricant ou déterminé de manière expérimentale.

L'Équation (4) repose sur ce qui suit:

$$n = \frac{Q}{z \cdot F} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \tag{4a}$$

© ISO 2005 – Tous droits réservés

où

n est la quantité de substance en moles (mol);

Q est la charge électrique en coulombs (C);

t est la durée en secondes (s).

$$I \cdot t = Q = n \cdot z \cdot F = \frac{V}{V_{\mathrm{m}}} \cdot z \cdot F \tag{4b}$$

où

V est le volume de gaz généré en litres (l);

V_{m} est le volume molaire du gaz généré par la charge numériquement égale au nombre de Faraday, en litres par mole (l/mol).

$$q \approx \frac{V}{t} = I \cdot V_{\mathrm{m}} \cdot \frac{1}{z \cdot F} \tag{4c}$$

L'intégration d'un coefficient sans dimension, K [déterminé par le rendement de la cellule et la réaction d'électrolyse (voir Tableau 1; en général indiqué par le fabricant ou déterminé de manière expérimentale)] et d'un facteur de correction de température donne lieu à l'Équation (4).

EXEMPLE

iTeh STANDARD PREVIEW

Lors de la production d'un mélange de brome dans l'azote, les données suivantes ont été obtenues.

(standards.iteh.ai)

1) L'électrolyte était composé d'une solution de bromure de zinc de 1 mol/l dans l'eau avec des électrodes de platine.

ISO 6145-11:2005
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dbe8f37-5e3f-4a05-a6da-1f22a012d128/iso-6145-11-2005

2) La tension de décomposition, V_{d}, était de 1,81 V (voir NOTE 1 ci-dessous.)

3) Le courant électrique, I, passant par la cellule, était de 0,1 mA.

4) La température ambiante/la température de la cellule était de 20 °C, et la température de référence, T_{R}, était de 0 °C.

Calcul du débit volumique du constituant pour étalonnage, q_{A} (électrolyse de la cellule): le brome est diatomique, donc $z = 2$. Le coefficient de rendement de la cellule, K, est de 0,998. Avec l'Équation (4), q_{A} est donné par:

$$\begin{aligned} q_{\mathrm{A}} &= \left(\frac{0{,}1\ \mathrm{mA} \times 22{,}4\ \mathrm{l/mol} \times 0{,}998}{2 \times 96\ 485{,}34\ \mathrm{C/mol}}\right) \times \left(\frac{293{,}15\ \mathrm{K}}{273{,}15\ \mathrm{K}}\right) \\ &= \left(\frac{0{,}1 \times 10^{-3} \times 22{,}4 \times 0{,}998}{2 \times 96\ 485{,}34}\right) \times \left(\frac{293{,}15}{273{,}15}\right) \\ &= 12{,}5 \times 10^{-9}\ \mathrm{l/s} = 12{,}5 \times 10^{-6}\ \mathrm{ml/s} \end{aligned}$$

Le débit de gaz de complément, q_{B}, mesuré par un régulateur thermique de débit-masse est de 5 l/h = 5 000 ml/3 600 s = 1,39 ml/s.

À l'aide de l'Équation (3), la fraction volumique, φ_{A}, du gaz d'étalonnage dans le mélange est donnée par:

$$\varphi_{\mathrm{A}} = \frac{q_{\mathrm{A}}}{q_{\mathrm{B}}} = \frac{12{,}5 \times 10^{-6}\ \mathrm{ml/s}}{1{,}39\ \mathrm{ml/s}} = 8{,}99 \times 10^{-6}$$

NOTE 1 Du point de vue strict, la tension qui passe par la cellule, mesurée par le voltmètre V_{d}, est supérieure à la tension de décomposition de la grandeur $I \cdot R$, où I est l'intensité du courant, exprimée en ampères, et R la résistance, exprimée en ohms. Toutefois, étant donné que la valeur de I est très petite et que celle de R n'est pas très élevée, la grandeur $I \cdot R$ peut être ignorée et la tension mesurée sur V_{d}, bien que marginalement plus importante de 0,1 %, faire office de tension de décomposition.

© ISO 2005 – Tous droits réservés