
**Analyse des gaz — Méthodes
analytiques pour carburant hydrogène
— Applications utilisant des piles à
combustible à membrane échangeuse
de protons (MEP) pour véhicules
routiers**

iTeh STANDARD PREVIEW

*Gas analysis — Analytical methods for hydrogen fuel — Proton
exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles*

ISO 21087:2019

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5766ad96-9448-4725-9488-3cca7e03a7ca/iso-21087-2019>



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 21087:2019

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5766ad96-9448-4725-9488-3cca7e03a7ca/iso-21087-2019>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2019

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
Fax: +41 22 749 09 47
E-mail: copyright@iso.org
Web: www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
Introduction.....	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Symboles	2
5 Caractéristiques de qualité du carburant	2
6 Exigences pour la validation de la méthode analytique et aptitude à l'emploi	3
6.1 Généralités.....	3
6.2 Caractéristiques pour les méthodes analytiques.....	3
6.2.1 Liste des principales caractéristiques.....	3
6.2.2 Sélectivité.....	3
6.2.3 Limite de détection et limite de quantification.....	4
6.2.4 Domaine de travail.....	6
6.2.5 Justesse.....	6
6.2.6 Fidélité.....	7
6.2.7 Incertitude de mesure.....	8
6.2.8 Robustesse.....	9
6.3 Rapport de validation.....	9
6.4 Contrôle qualité de la méthode analytique.....	10
7 Techniques analytiques	10
8 Échantillonnage	13
8.1 Stratégie d'échantillonnage.....	13
8.2 Récipients d'échantillonnage.....	13
8.3 Échantillons.....	13
9 Rapport analytique	14
Bibliographie	16

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).

L'attention est attirée 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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues 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).

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.

(standards.iteh.ai)

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 le lien suivant: www.iso.org/iso/fr/avant-propos.html.

Le présent document a été élaboré par le Comité Technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*, en collaboration avec l'ISO/TC 197, *Technologies de l'hydrogène*.

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.

Introduction

L'infrastructure d'approvisionnement en hydrogène des véhicules électriques à pile à combustible (PAC) exige des spécifications et un protocole opérationnel pour maintenir la qualité de l'hydrogène utilisé comme carburant pour les véhicules. Pour satisfaire à ces exigences, plusieurs documents ont été rédigés, à savoir l'ISO 14687, qui établit les spécifications de qualité de l'hydrogène, et l'ISO 19880-8, qui spécifie le protocole d'assurance qualité et de contrôle correspondant. Il restait encore à rédiger une norme sur les méthodes analytiques de mesure du niveau de contaminants présents dans le carburant hydrogène gazeux. L'élaboration et la validation de ces protocoles analytiques sont nécessaires pour assurer la qualité de l'hydrogène exigée par la série ISO 14687 pour la mise sur le marché de véhicules à PAC commerciaux et de l'infrastructure d'approvisionnement en hydrogène. Le présent document établit des critères pour valider les méthodes analytiques utilisées pour le contrôle qualité dans les installations de distribution d'hydrogène.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 21087:2019](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5766ad96-9448-4725-9488-3cca7e03a7ca/iso-21087-2019>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 21087:2019

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5766ad96-9448-4725-9488-3cca7e03a7ca/iso-21087-2019>

Analyse des gaz — Méthodes analytiques pour carburant hydrogène — Applications utilisant des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (MEP) pour véhicules routiers

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie le protocole de validation des méthodes analytiques utilisées pour assurer la qualité de l'hydrogène gazeux (H₂) dans les points de distribution d'hydrogène et les stations de remplissage d'hydrogène destiné aux piles à combustible à membrane échangeuse de protons (MEP) pour les véhicules routiers. Il fournit également des recommandations sur le calcul de l'incertitude de la fraction molaire.

Le présent document est établi principalement pour les analyses en laboratoire effectuées après l'échantillonnage de l'hydrogène aux points de distribution d'hydrogène ou dans les stations de remplissage d'hydrogène. Les exigences spécifiques concernant la surveillance en ligne ne sont pas couvertes par le présent document.

Le présent document fournit une liste de techniques analytiques appropriées utilisées pour doser chaque impureté dans l'hydrogène, selon la spécification de l'hydrogène de qualité D définie par l'ISO 14687:—¹⁾.

De plus, des recommandations pour assurer l'intégrité de l'échantillon sont également données afin de garantir la qualité de la mesure. Il inclut également des exigences relatives à la déclaration des résultats analytiques.

ISO 21087:2019

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5766ad96-9448-4725-9488-3cca7e03a7ca/iso-21087-2019>

2 Références normatives

Les documents suivants cités dans le texte 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 14687:—, *Qualité du carburant hydrogène — Spécification de produit*

3 Termes et définitions

Aucun terme n'est défini dans le présent document.

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 <http://www.electropedia.org/>

1) En cours d'élaboration. Stade au moment de la publication: ISO/DIS 14687:2018.

4 Symboles

b	biais absolu
$b(\%)$	biais relatif en %
k_Q	multiplicateur utilisé pour le calcul de la limite de quantification
m	nombre d'observations répétées pendant la validation de la méthode analytique
n	nombre d'observations répétées moyennées pour l'expression des résultats
R	taux de recouvrement relatif (taux de recouvrement apparent) en %
R'	taux de recouvrement relatif des ajouts dosés en %
s	écart-type
s_0	écart-type estimé de résultats individuels pour une concentration nulle ou proche de zéro
s'_0	écart-type utilisé pour calculer une limite de détection (LOD) ou une limite de quantification (LOQ)
s_r	écart-type de répétabilité
s_R	écart-type de reproductibilité
u	incertitude type
x_{MRC}	valeur certifiée d'une propriété pour un matériau de référence certifié
x_{LOD}	valeur de la limite de détection
x_{LOQ}	valeur de la limite de quantification
x_{limite}	valeur de la spécification pour chaque impureté énumérée dans l'ISO 14687:—, qualité D
x_{moy}	valeur moyenne (moyenne arithmétique)
$x_{réf}$	valeur de référence
x'_{blanc}	valeur moyenne de l'échantillon non dopé dans une étude de recouvrement
x'_{moy}	valeur moyenne de l'échantillon dopé dans une étude de recouvrement
$X_{réfaptitude}$	valeur de référence attribuée durant un essai d'aptitude
$x_{ajout\ dosé}$	concentration ajoutée dans une étude de recouvrement

5 Caractéristiques de qualité du carburant

Les spécifications sur la qualité du carburant hydrogène destiné aux piles à combustible MEP pour les véhicules routiers sont données dans l'ISO 14687:—. La qualité du carburant délivré au niveau du connecteur de distribution, applicable au carburant hydrogène destiné aux piles à combustible MEP pour les véhicules routiers, doit satisfaire aux exigences de la qualité D de l'ISO 14687:—.

6 Exigences pour la validation de la méthode analytique et aptitude à l'emploi

6.1 Généralités

La validation de la méthode en matière d'aptitude à l'emploi consiste essentiellement à définir les exigences de l'application et à confirmer que la méthode considérée a des capacités compatibles avec les besoins de l'application. Les caractéristiques de performance de la méthode ([Tableau 1](#)) qui sont associées à la validation de la méthode doivent être évaluées comme décrit dans le guide Eurachem.^[2] En utilisant les informations produites lors de la validation, le laboratoire doit déterminer si la méthode est adaptée à l'analyse des impuretés dans le H₂. Les critères sont définis pour établir l'aptitude à l'emploi de la méthode mise au point. Si la méthode ne satisfait pas à ces critères, elle ne doit pas être utilisée pour l'analyse des impuretés dans le H₂ et une autre méthode doit être utilisée.

Un laboratoire peut adopter une procédure validée, qui a été publiée en tant que norme, ou acheter un système de mesure complet à utiliser pour une application spécifique auprès d'un fabricant commercial. Dans les deux cas, des travaux de validation de base ont déjà été effectués, mais le laboratoire doit confirmer sa capacité à appliquer la méthode. Cela signifie que des travaux expérimentaux doivent être effectués pour démontrer que la méthode fonctionne dans le laboratoire de l'utilisateur final. Le laboratoire doit également déterminer si la méthode est appropriée pour l'analyse des impuretés dans le H₂.

6.2 Caractéristiques pour les méthodes analytiques

6.2.1 Liste des principales caractéristiques

La liste des principales caractéristiques couramment évaluées lors de la validation de la méthode est donnée dans le [Tableau 1](#).

Tableau 1 — Aperçu des caractéristiques pour les méthodes analytiques

Caractéristique de performance	Article/paragraphe
Sélectivité	6.2.2
Limite de détection (LOD) et limite de quantification (LOQ)	6.2.3
Domaine de travail	6.2.4
Justesse biais, taux de recouvrement	6.2.5
Fidélité répétabilité, fidélité intermédiaire et reproductibilité	6.2.6
Incertitude de mesure	6.2.7
Robustesse	6.2.8

6.2.2 Sélectivité

6.2.2.1 Définition et estimation

La sélectivité analytique est «le domaine pour lequel la méthode peut être utilisée pour déterminer des analytes particuliers dans des mélanges ou des matrices sans avoir d'interférences avec d'autres constituants ayant un comportement similaire»^[3].

La sélectivité d'une méthode est généralement examinée en étudiant sa capacité à mesurer l'analyte étudié dans des échantillons dans lesquels des interférences spécifiques ont été délibérément introduites (celles qui sont susceptibles d'être présentes dans les échantillons).

6.2.2.2 Aptitude à l'emploi pour l'analyse de H₂

La sélectivité est acceptable si:

- l'effet des interférences est examiné en analysant des échantillons d'essai contenant les divers interférents suspectés, en présence des analytes étudiés;
- la présence des interférents suspectés n'inhibe pas la détection ou la quantification des analytes;
- la présence des interférents suspectés n'augmente pas l'incertitude des mesures.

Si la détection ou la quantification est inhibée par des interférences, le développement de la méthode doit être poursuivi ou une autre méthode doit être utilisée.

Dans le cas des impuretés dans l'hydrogène, les interférences avec les autres impuretés spécifiées dans l'ISO 14687:— doivent être examinées. Si d'autres impuretés non spécifiées peuvent affecter la mesure, elles doivent également être étudiées.

6.2.3 Limite de détection et limite de quantification

6.2.3.1 Définition et calcul

Il est nécessaire de faire une distinction entre la limite de détection de l'instrument et la limite de détection de la méthode, x_{LOD} . La limite de détection de l'instrument peut être basée sur l'analyse d'un échantillon, souvent un blanc, présenté directement à l'instrument (c'est-à-dire en omettant toute étape de préparation d'échantillon), ou sur le rapport signal/bruit, par exemple sur un chromatogramme.

Pour obtenir la limite de détection de la méthode, x_{LOD} , le calcul doit être basé sur l'analyse des échantillons selon la procédure de mesure complète (y compris la préparation de l'échantillon ou la préconcentration) et être effectué avec la même formule que pour les échantillons d'essai.

La limite de détermination ou limite de quantification, x_{LOQ} , est la plus petite quantité d'analyte dans un échantillon qui peut être déterminée quantitativement avec une fidélité et une exactitude acceptables, dans des conditions expérimentales indiquées. Selon le degré de rigueur requis ou le niveau de risque tolérable, la x_{LOQ} correspond généralement à 4 à 20 fois l'écart-type d'un échantillon de faible niveau ou d'une mesure du blanc^[2].

Il convient que les échantillons appropriés pour estimer la x_{LOD} et la x_{LOQ} soient de préférence:

- a) des échantillons blancs, c'est-à-dire des matrices ne contenant pas d'analyte détectable;
- b) des échantillons d'essai ayant des concentrations d'analyte proches de la x_{LOD} attendue.

Les échantillons blancs conviennent bien pour les méthodes dans lesquelles un signal mesurable est obtenu pour un blanc, comme la spectrophotométrie et la spectroscopie atomique. Cependant, pour des techniques telles que la chromatographie, qui reposent sur la détection d'un pic au-dessus du bruit, des échantillons avec des niveaux de concentration proches ou supérieurs à la x_{LOD} sont nécessaires. Ceux-ci peuvent être préparés en dopant un échantillon blanc.

L'écart-type, s_0 , est normalement obtenu dans des conditions de répétables. Il est important que cet écart-type soit représentatif de la fidélité obtenue avec des échantillons d'essai type, et que le nombre de mesures répétées soit suffisant pour obtenir une estimation fiable. Il convient que le nombre de réplicats (m) soit au moins égal à 6 pour obtenir une valeur représentative; 10 réplicats sont souvent recommandés dans les protocoles de validation. L'écart-type, s_0 , est obtenu par la [Formule \(1\)](#) suivante:

$$s_0 = \sqrt{\sum (x_i - x_{moy})^2 / (m-1)} \quad (1)$$

où

x_i est la mesure i ;

x_{moy} est la valeur moyenne;

m est le nombre de réplicats utilisés pendant la validation de la méthode analytique.

Dans de nombreuses procédures de mesure, la moyenne de n réplicats est consignée en routine dans la méthode et chaque réplicat est obtenu en suivant la totalité de la procédure de mesure. Dans ce cas, il convient de calculer l'écart-type des résultats individuels, s_0 , en divisant par la racine carrée de n , où n est le nombre de réplicats moyenné en routine suivant la [Formule \(2\)](#):

$$s'_0 = s_0 / \sqrt{n} \quad (2)$$

La x_{LOD} et la x_{LOQ} sont normalement calculées en multipliant l'écart-type s'_0 par un facteur approprié^[4]. La x_{LOD} doit être calculée à l'aide de la [Formule \(3\)](#):

$$x_{\text{LOD}} = 3 \times s'_0 \quad (3)$$

La x_{LOQ} est calculée à l'aide de la [Formule \(4\)](#):

$$x_{\text{LOQ}} = k_Q \times s'_0 \quad (4)$$

Cela est suffisant si une estimation de la limite de détection et de la limite de quantification est exigée simplement pour démontrer que les concentrations des échantillons sont bien supérieures à ces valeurs. Lorsqu'il est prévu que les échantillons de laboratoire contiennent de faibles concentrations de l'analyte, il convient de surveiller régulièrement à la fois la limite de détection et la limite de quantification. Cela peut être le cas pour les impuretés ayant les spécifications de qualité les plus basses, pour lesquelles la limite de quantification peut être proche de la valeur de spécification (par exemple analyse des composés soufrés). <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5766ad96-9448-4725-9488-3cca7e03a7ca/iso-21087-2019>

6.2.3.2 Aptitude à l'emploi pour l'analyse de H₂

Le calcul de la x_{LOQ} doit être effectué à l'aide de la [Formule \(4\)](#) selon les règles suivantes:

- $k_Q = 10$ pour des valeurs de spécification supérieures ou égales à 1 $\mu\text{mol/mol}$;
- $k_Q = 5$ pour des valeurs de spécification inférieures à 1 $\mu\text{mol/mol}$ et supérieures à 10 nmol/mol ;
- $k_Q = 3$ pour des valeurs de spécification inférieures ou égales à 10 nmol/mol , ce qui signifie que la limite de quantification est égale à la limite de détection.

La limite de quantification de la méthode analytique doit être inférieure à la valeur de spécification afin de pouvoir quantifier l'impureté dans l'échantillon. Le critère d'acceptation doit remplir les conditions spécifiées dans la [Formule \(5\)](#):

$$x_{\text{LOQ}} + u_{\text{LOQ}} < x_{\text{limite}} \quad (5)$$

où u_{LOQ} est l'incertitude à la valeur x_{LOQ} .

Il convient de déterminer la limite de détection et la limite de quantification uniquement si elles sont proches de la valeur limite exigée dans l'ISO 14687:— pour le H₂ de qualité D.