
**Analyse du gaz naturel — Teneur en
silicium du biométhane —**

**Partie 1:
Détermination de la teneur totale en
silicium par spectrométrie d'émission
atomique (SEA)**

Analysis of natural gas — Silicon content of biomethane —

*Part 1: Determination of total silicon by atomic emission spectroscopy
(AES)*

[ISO 2613-1:2023](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d250eee6-d95a-4b08-8245-f06f6e1c669c/iso-2613-1-2023)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d250eee6-d95a-4b08-8245-f06f6e1c669c/iso-2613-1-2023>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 2613-1:2023

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d250eee6-d95a-4b08-8245-f06f6e1c669c/iso-2613-1-2023>



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
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	2
4 Principe	2
5 Réactifs et matériel de laboratoire	2
6 Appareillage	6
6.1 Équipement d'échantillonnage et de dérivatisation	6
6.2 Instrument SEA MWP/ICP	7
6.3 Balance analytique d'une précision de 0,01 mg	7
7 Échantillonnage	7
8 Dérivatisation	9
9 Procédure analytique	9
9.1 Installation de l'équipement	9
9.2 Courbe d'étalonnage	10
9.3 Analyse d'échantillons inconnus et de contrôle qualité	10
10 Calcul	11
11 Expression des résultats	11
12 Précision de la méthode	11
13 Incertitude de mesure	12
14 Rapport d'essai	12
Bibliographie	13

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. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle 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.

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.

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 193, *Gaz naturel*, sous-comité SC 1, *Analyse du gaz naturel*, en collaboration avec le Comité Européen de Normalisation (CEN) Comité Technique CEN/TC 408, [Biométhane pour utilisation dans les transports et injection dans le réseau de gaz naturel](#), conformément à l'accord de coopération technique entre l'ISO et le CEN (Accord de Vienne).

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

Le présent document décrit une méthode pour mesurer la concentration totale de silicium dans le biométhane, le biogaz ou des matrices gazeuses similaires lorsqu'ils sont injectés dans des réseaux de gaz naturel ou utilisés comme combustibles pour le transport. Cette méthode est fondée sur l'utilisation d'un barboteur en solution liquide pour piéger le silicium d'un échantillon de gaz, suivie d'une analyse instrumentale.

En raison de l'utilisation intensive de composés de siloxane, de la volatilité de ces derniers et de leur grande affinité avec les milieux apolaires, les siloxanes sont considérés comme l'une des impuretés majeures du biogaz. Ces composés sont indésirables car leur combustion peut produire du SiO_2 abrasif, qui peut endommager les moteurs et les appareils. De plus, certains d'entre eux présentent un risque pour la santé.

Pour les besoins du présent document, les composés au silicium mesurés sont exprimés en tant que «silicium total». Le silicium mesuré provient de composés organo-siliciés qui sont piégés en phase gazeuse dans des milieux liquides puis convertis sous forme analytique d'ions hexafluorosilicate (SiF_6^{2-}), toujours présents lors de l'analyse de la solution.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 2613-1:2023](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d250eee6-d95a-4b08-8245-f06f6e1c669c/iso-2613-1-2023)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d250eee6-d95a-4b08-8245-f06f6e1c669c/iso-2613-1-2023>

Analyse du gaz naturel — Teneur en silicium du biométhane —

Partie 1:

Détermination de la teneur totale en silicium par spectrométrie d'émission atomique (SEA)

1 Domaine d'application

Le présent document s'applique à la mesure de la teneur en silicium total dans des matrices gazeuses telles que le biométhane et le biogaz. Le silicium est présent sous forme gazeuse, et contenu principalement dans des composés de siloxane, le triméthylsilane et le triméthylsilanol. La forme analytique du silicium mesurée dans la phase liquide après échantillonnage et dérivatisation, est un anion hexafluorosilicate soluble stable dans les milieux légèrement acidifiés. Le silicium total est exprimé sous la forme d'une masse de silicium dans le volume du gaz analysé.

Le présent document s'applique aux matrices gazeuses énoncées, avec des concentrations de silicium allant jusqu'à 5 mg/m³, et concerne principalement les matrices de biométhane avec une teneur en silicium comprise entre 0,1 mg/m³ et 0,5 mg/m³.

Avec une adaptation assurant une efficacité d'absorption appropriée, il peut être utilisé pour des concentrations plus élevées. La limite de détection de cette méthode est estimée à 0,05 mg/m³ pour un volume d'échantillon de gaz de 0,020 m³. Tous les composés présents dans la phase gazeuse sont volatils à la température d'absorption et de dérivatisation, et les composés organosiliciés gazeux sont piégés dans le milieu d'absorption puis dérivés sous forme de silicium analytique qui est mesuré selon la présente méthode. La concentration de silicium est mesurée dans le milieu de dérivatisation dilué, par spectrométrie d'émission atomique, après atomisation/ionisation dans un plasma micro-ondes ou à couplage inductif.

Sauf indication contraire, tous les volumes et concentrations sont établis pour des conditions normales (température, 273 K et pression, 101,325 kPa).

NOTE Avec des facteurs de dilution appropriés, la méthode peut également être appliquée à des concentrations de silicium supérieures à 5 mg/m³.

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

ISO 6143, *Analyse des gaz — Méthodes comparatives pour la détermination et la vérification de la composition des mélanges de gaz pour étalonnage*

ISO 14532, *Gaz naturel — Vocabulaire*

ISO 10715, *Gaz naturel — Échantillonnage de gaz*

ISO 14912, *Analyse des gaz — Conversion des données de composition de mélanges gazeux*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans 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 siloxane

groupe fonctionnel composé de deux atomes de silicium liés par un atome d'oxygène

Note 1 à l'article: En fonction du substrat utilisé pour produire le biogaz et du procédé utilisé pour la purification, le biométhane peut contenir des siloxanes. Lors de la combustion, les siloxanes peuvent être oxydés en dioxyde de silicium, un composé abrasif dangereux pour les pièces mécaniques en mouvement des moteurs ou des turbines par exemple.

3.2 spectrométrie d'émission atomique SEA

méthode d'analyse chimique qui utilise l'intensité de la lumière émise par une flamme, un plasma, un arc ou une étincelle à une longueur d'ondes donnée, pour déterminer la quantité d'un élément dans un échantillon

4 Principe

AVERTISSEMENT — Il convient que l'utilisateur de la présente Norme internationale connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. La présente norme n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité et de s'assurer de la conformité à la réglementation nationale en vigueur.

On fait passer un échantillon de matrice gazeuse de méthane (par exemple, biométhane, biogaz, gaz naturel ou mélanges de ces composés) contenant des composés de siloxane dans un liquide absorbant (acide nitrique) contenu dans des barboteurs à gaz/barboteurs connectés en série afin de recueillir les composés contenant du silicium. Après échantillonnage d'un volume adéquat de gaz, on soumet le contenu des récipients d'échantillonnage (barboteurs à gaz) à une dérivatisation en y ajoutant une solution d'hydroxyde et de l'acide fluorhydrique afin d'obtenir du silicium sous forme analytique: l'anion hexafluorosilicate (SiF_6^{2-}).

On analyse la teneur en silicium de l'échantillon dérivé à l'aide d'un spectromètre d'émission atomique ICP/MWP aux longueurs d'ondes d'émission caractéristiques du silicium, avec un étalonnage multi-points linéaire obtenu par l'analyse d'une série de solutions étalons de silicium.

5 Réactifs et matériel de laboratoire

Pour appliquer la méthode, seuls les réactifs de qualité analytique reconnue suivants et de l'eau de qualité 1 selon l'ISO 3696 doivent être utilisés. En cas de changement d'aspect (couleur, consistance, turbidité) visible à l'œil nu, les réactifs doivent être éliminés et remplacés par de nouveaux réactifs.

5.1 Milieu d'absorption.

5.1.1 Acide nitrique (HNO_3), $\rho_{(20\text{ °C})} = 1,41 \text{ g/ml}$; 65 % HNO_3 (fraction massique) – pour l'analyse des éléments à l'état de traces.

ATTENTION — Ce produit chimique est particulièrement dangereux s'il n'est pas utilisé dans des conditions de laboratoire spécifiques. Des essais ont été réalisés avec d'autres acides minéraux non oxydants (HCl), mais il a été démontré qu'ils ne conviennent pas pour l'absorption des siloxanes de la phase gazeuse. Des précautions particulières sont à prendre lors de la manipulation de ce produit chimique dans des conditions de laboratoire et en conditions réelles.

5.2 Milieu de dérivation.

5.2.1 Hydroxyde de sodium en pastilles, pour la préparation d'une solution d'hydroxyde de 8 mol/l à 10 mol/l.

Peser avec précision la quantité appropriée d'hydroxyde de sodium en pastilles et la dissoudre dans la quantité d'eau ultrapure correspondante (5.3). Par exemple, pour 100 ml de solution d'hydroxyde de sodium à 10 mol/l, peser 40 g d'hydroxyde de sodium en pastilles et les dissoudre dans 100 ml d'eau.

Il est également possible d'utiliser de l'hydroxyde de potassium, mais l'hydroxyde de sodium est préféré pour des raisons de sécurité.

AVERTISSEMENT — La réaction liée à la dissolution de l'hydroxyde de sodium dans l'eau est fortement exothermique! Elle libère de la chaleur et il convient d'agir avec précaution lors des manipulations. Ajouter les pastilles dans l'eau petit à petit, et refroidir le récipient jusqu'à ce que la dissolution soit terminée.

5.2.2 Acide fluorhydrique (HF), $\rho_{(20\text{ }^{\circ}\text{C})} = 1,16\text{ g/ml}$; 48 % HF (fraction massique).

AVERTISSEMENT — L'acide fluorhydrique est un acide très toxique qui pénètre profondément dans la peau et les tissus s'il n'est pas traité immédiatement. Les lésions se produisent en deux temps: d'abord par l'hydratation, qui entraîne une nécrose des tissus, puis par la pénétration d'ions fluorure en profondeur dans les tissus et leur réaction avec le calcium. Il convient d'appliquer immédiatement de l'acide borique ou d'autres réactifs complexants ainsi que des réactifs de traitement appropriés. Se référer aux documents de sécurité pour déterminer quels équipements de sécurité (lunettes, vêtements, gants) porter lors de la manipulation d'acide fluorhydrique. Toujours avoir le matériel de soin nécessaire à portée de main avant de démarrer les travaux avec cet acide.

ATTENTION — Ce produit chimique est particulièrement dangereux s'il n'est pas utilisé dans des conditions de laboratoire spécifiques. Des essais ont été réalisés avec d'autres réactifs de dérivation donneurs de fluorure (NaF), cependant ils semblent être inadéquats pour la dérivation des siloxanes absorbés en phase gazeuse. Il convient de prendre des précautions particulières lors de la manipulation de ce produit chimique dans des conditions de laboratoire et en conditions réelles.

5.3 Eau, de qualité 1 conformément à l'ISO 3696.

5.4 Composés de siloxanes purs.

Siloxanes linéaires	Formule brute	Siloxanes cycliques	Formule brute
Hexaméthyl-disiloxane - L2	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$	Hexaméthylcyclotrisiloxane - D3	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Si}_3$
Octaméthyl-trisiloxane - L3	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}_3$	Octaméthylcyclotétrasiloxane - D4	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}_4$
Décaméthyl-tétrasiloxane - L4	$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}_4$	Décaméthylcyclopentasiloxane - D5	$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{Si}_5$
Dodécaméthyl-pentasiloxane - L5	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}_5$	Dodécaméthylcyclohexasiloxane - D6	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Si}_6$

Utiliser au moins un représentant linéaire et un représentant cycliques des composés de siloxanes afin de réaliser un contrôle qualité initial et régulier de la validité de la méthode.

5.5 Bandelettes indicatrices de pH, plages de pH allant de 0 à 14, ou, le cas échéant, un pH-mètre avec une électrode résistante à l'HF.

5.6 Solutions d'étalonnage.

5.6.1 Généralités

Le mode opératoire suivant, pour la préparation de solutions étalons et de solutions d'étalonnage du silicium, est ajusté à la concentration de silicium la plus basse dans un échantillon gazeux. Dans le cas où des concentrations de silicium plus élevées doivent être mesurées, régler les concentrations des solutions étalons de travail et d'étalonnage en conséquence.

Pour déterminer la concentration de silicium dans des échantillons aqueux, seul du matériel de laboratoire en plastique, en PTFE ou en quartz doit être utilisé, à partir du moment où l'échantillon est recueilli et jusqu'à la fin de l'analyse.

5.6.2 Solution étalon mère de Silicium certifiée pour l'ICP.

Un exemple de solution étalon de Si certifiée peut être une solution avec une concentration massique en Si de 10 000 µg/ml dans de l'eau (seul du HF à l'état de traces est acceptable) et une incertitude élargie relative (facteur d'élargissement $k = 2$) de 0,5 %. Cette concentration est utilisée dans l'exemple de la préparation de la solution étalon de si du [5.6.3](#).

Des solutions étalons mères de Si certifiées avec d'autres concentrations peuvent aussi être utilisées. Ajuster le mode opératoire pour la préparation de solution étalon en conséquence.

Si la solution étalon mère de Si est préparée, en interne, par pesée de sels de silicium, appliquer les méthodes statistiques requises afin d'obtenir une concentration précise, accompagnée d'une valeur d'incertitude.

NOTE Les Références [\[1\]](#)[\[2\]](#) fournissent des recommandations.

5.6.3 Solution étalon de Si.

La fraction massique de Si visée est $\rho(\text{Si}) \approx 100 \text{ mg/kg}$. Peser une fiole jaugée de 50 ml, vide et en plastique, à l'aide d'une balance analytique ([6.3](#)). Ajouter environ 10 ml d'acide nitrique 2 % (fraction massique). Pipetter avec précision 0,5 ml de solution étalon ([5.6.2](#)) et l'ajouter à la fiole jaugée. Diluer au volume avec de l'acide nitrique 2 % (fraction massique). Peser la fiole jaugée remplie et calculer la concentration de silicium.

Conserver la solution dans une fiole jaugée ou un récipient similaire sans silicone, correctement fermé, à température ambiante ou au frais ($\sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$). La solution reste stable pendant deux semaines environ, si elle est correctement conservée.

5.6.4 Solutions d'étalonnage de Si.

Préparer, par pesée, un minimum de cinq solutions d'étalonnage, en fonction de la concentration de silicium attendue dans les échantillons prélevés.

Par exemple, procéder comme suit pour une plage de fractions massiques de Si de 10 µg/kg à 200 µg/kg:

Peser des fioles jaugées de 100 ml (ou 200 ml), vides et en plastique.

Pipetter respectivement 10 µl, 20 µl, 50 µl, 75 µl, 100 µl, 150 µl et 200 µl de solution étalon de silicium ([5.6.3](#)) dans une fiole jaugée en plastique à un trait de 100 ml, qui a été pesée vide, et préremplie avec environ 10 ml à 20 ml d'acide nitrique 2 % (fraction massique). Diluer au volume avec de l'acide nitrique 2 % (fraction massique). Peser la fiole jaugée remplie et calculer la concentration de silicium.

Les fractions massiques de silicium des solutions d'étalonnage sont respectivement 10 µg/kg; 20 µg/kg; 50 µg/kg; 75 µg/kg; 100 µg/kg; 150 µg/kg et 200 µg/kg.

Calculer l'incertitude sur les fractions massiques des solutions d'étalonnage. Vérifiez quelles sont les contributions de la combinaison des effets partagés, telles que l'incertitude de la concentration de la solution mère ou de l'étalonnage de la pipette. Si ces effets contribuent pour plus de 40 % du budget d'incertitude, alors calculer les facteurs de dilution et leurs incertitudes associées. Ainsi les concentrations de ces solutions étalon sont substantiellement corrélées.

5.6.5 Solution pour le contrôle d'étalonnage de la longueur d'ondes.

Procéder à la vérification de la longueur d'ondes avant l'étalonnage quotidien de l'instrument pour l'analyse en silicium, à l'aide d'une solution qui contient les différents éléments couvrant la plage de longueur d'ondes de l'instrumentation utilisée, fournie par le fabricant. Cette solution est habituellement fournie sous la forme d'un concentré qui doit être dilué avant l'analyse, conformément aux instructions du fabricant. Le résultat de l'essai du contrôle d'étalonnage de la longueur d'ondes montre si les paramètres optiques de l'instrument sont appropriés, et si le relevé des raies d'émission de chaque élément correspond aux paramètres de l'instrument lorsque les longueurs d'ondes analytiques sont sélectionnées pour l'analyte d'intérêt.

NOTE La solution pour le contrôle d'étalonnage est habituellement fournie par le fabricant de l'équipement.

5.7 Contrôle qualité.

5.7.1 Blancs.

Trois types de blancs sont utilisés lors de l'analyse. Le blanc d'étalonnage est utilisé pour établir la courbe analytique, le blanc de réactif de laboratoire est utilisé pour repérer toute contamination issue du mode opératoire de la préparation d'échantillon et un blanc de rinçage est utilisé pour rincer les instruments et le nébuliseur entre les étalons, les solutions de contrôle et les échantillons pour réduire les interférences de mémoire.

5.7.1.1 Le blanc d'étalonnage est préparé en acidifiant une eau ultrapure aux mêmes concentrations que celles des acides utilisés pour les étalons; dans ce cas il s'agit d'acide nitrique 2 % (fraction massique). Il convient de conserver le blanc d'étalonnage dans un récipient en plastique comme les échantillons.

5.7.1.2 Il convient que le **blanc de réactif de laboratoire** contienne tous les réactifs dans les mêmes volumes que ceux utilisés dans le traitement des échantillons. Le blanc de réactif de laboratoire doit être appliqué tout au long d'un même mode opératoire de préparation en tant qu'échantillon, y compris la dérivatisation d'échantillon. Il convient de préparer ce type de blanc au moins à chaque utilisation d'un nouveau réactif.

5.7.1.3 Le blanc de rinçage est préparé en acidifiant de l'eau ultrapure aux mêmes concentrations d'acide nitrique que celles utilisées pour le blanc d'étalonnage et conservé de manière pratique.

5.7.1.4 Blanc d'ustensiles de laboratoire – méthane gazeux pur sans silicium, utilisé en tant que blanc d'échantillon de gaz pour vérifier la propreté du matériel utilisé.

5.7.2 Contrôle de performances des instruments, à savoir échantillon de contrôle de l'étalonnage de la longueur d'ondes (voir 5.6.5).

5.7.3 Échantillon de contrôle d'étalonnage (CC).

Un échantillon de contrôle d'étalonnage doit être utilisé pour des vérifications initiales et périodiques des étalons de référence ou des solutions étalons mères afin de vérifier la performance des instruments. Le CC doit être obtenu via une source externe différente de celle des solutions mères étalons et préparé dans le même mélange d'acides que les solutions d'étalonnage. Il peut s'agir d'une solution étalon déjà prête provenant d'un fournisseur différent, ou au moins d'un lot différent, ou bien il peut être préparé