

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

**ÉTAT DES LIEUX ET COMPARATIF EXPERIMENTAL
DES METHODES DE DETERMINATION DU SILICIUM TOTAL
DANS UN BIOGAZ ET UN BIOMETHANE**

***INVENTORY AND EXPERIMENTAL COMPARISON OF TOTAL
SILICON MEASUREMENTS IN A BIOGAS AND A BIOMETHANE***

septembre 2017

H. METIVIER, M. GALERA-MARTINEZ, C. CHOTTIER,
V. CHATAIN – DEEP – INSA de Lyon

deep INSA | INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES
APPLIQUÉES
LYON

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

RECORD, Etat des lieux et comparatif expérimental des méthodes de détermination du silicium total dans un biogaz et un biométhane, 2017, 208 p, n°15-0157/1A

© RECORD, 2017

RESUME

Actuellement, aucune méthode de référence n'existe pour le prélèvement et l'analyse des Composés Organiques Volatils du Silicium (COVSi) présents dans les gaz (biogaz et biométhane). Parallèlement, différents appareils proposant la mesure en ligne de ces composés arrivent actuellement sur le marché de l'analyse industrielle. S'il est indéniable que le suivi en temps réel du contenu en silicium total des biogaz et biométhanes présente un grand intérêt pour les gestionnaires d'installations, il est nécessaire au préalable d'éprouver ces appareils tant en laboratoire que sur site.

En lien avec une bibliographie approfondie autour de la filière biogaz et de la problématique «silicium» et le recueil de retours d'expérience d'industriels de la filière, le but de cette étude est de réaliser ce comparatif analytique afin d'évaluer la pertinence des méthodes analytiques existantes.

Dans cet objectif, les outils analytiques évalués comprennent à la fois des techniques, dites «discontinues», impliquant un prélèvement sur site puis une analyse en laboratoire, et des méthodes en ligne. Ces méthodes ont été déployées sur un site de valorisation de biogaz et un site d'injection de biométhane pour l'analyse de gaz « réels ». Elles ont également été mises en œuvre en laboratoire dans le but de déterminer les différents critères, techniques et économiques.

MOTS CLES

COVSi, biogaz, biométhane, analyse, évaluation critique, retour d'expérience.

SUMMARY

Today there is no standardized analytical method to sample and quantify Volatile Organic Silicon Compounds (VOSiCs) in gases, whereas there is a critical need in the field of biogas and biomethane. At the same time, new devices based on online measurements of these compounds come onto the market for industrial analysis. These devices seem to be very attractive to monitor both treatment processes and gas quality but there is a lack of experimental data. Hence laboratory and site assessments are required.

The objective of this study is first to inventory the technologies available for the sampling and the analysis of VOSiCs in biogases, and then to assess them in industrial conditions.

To this end, an extensive bibliography has been achieved and feedback from industrial experience has been collected. Then the most interesting techniques including online methods as well as offline methods (namely on-site sampling followed by laboratory analysis) were subject to comparison tests at laboratory and on site. Onsite measurements were carried out both on a biogas recovery site and a biomethane injection site. The comparison of techniques relies on analytical, technical and economic criteria.

KEY WORDS

VOSiC, biogas, biomethane, analysis, critical assessment, industrial feedback.

Introduction

L'ubiquité des silicones dans de nombreux produits manufacturés de la vie courante induit la présence systématique des Composés Organiques Volatils du Silicium (COVSi) dans les biogaz issus d'Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND) et de Station d'Épuration des eaux usées (STEP). Lors de la combustion, ces composés sont à l'origine de la formation de dépôts de silice au niveau des organes de valorisation des biogaz, entraînant une augmentation des coûts de maintenance et de l'indisponibilité des installations. Il est donc primordial de disposer d'outils et de méthodes permettant une détermination fiable du contenu d'un gaz en COVSi que ce soit pour évaluer les risques encourus par les dispositifs de valorisation et/ou pour piloter les procédés de traitement mis en œuvre en amont pour leur protection. De plus, ce besoin analytique de la filière biogaz est également crucial pour le développement de la plus jeune filière biométhane, aussi bien dans le cas de l'injection dans les réseaux de gaz naturel que pour une utilisation dans le transport, puisque la norme européenne EN 16723 pour la qualité du biométhane et du bioGNV, incluant une spécification sur la concentration en silicium total dans le biométhane, vient tout récemment de voir le jour.

Dans ce contexte, la présente étude vise à consolider et étoffer les connaissances scientifiques et techniques liées à la problématique « silicium », et tout spécialement sa composante analytique. Il est donc apparu indispensable d'évaluer et de comparer les différents appareils et méthodes de quantification des COVSi présents dans les gaz (biogaz et biométhane), incluant prélèvement, conservation et analyse, en vue d'identifier la (ou les) méthode(s) susceptible(s) d'être érigée(s) en standard, mais aussi pour discuter le choix de teneurs seuils vers des valeurs pouvant être mesurées de manière fiable.

Ce document est ainsi structuré en quatre parties. La première partie rappelle, très succinctement, les principales conclusions de l'état de l'art autour de la filière biogaz et de la problématique « silicium ». La seconde partie présente le recueil de retours d'expérience qui a été réalisé auprès des industriels de la filière. La troisième partie est dédiée à l'étude expérimentale, avec présentation des critères d'évaluation et des méthodes analytiques utilisés, ainsi que des résultats obtenus. Enfin, la quatrième et dernière partie permet de présenter les conclusions de l'étude.

PARTIE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans le contexte de la toute récente publication d'une norme européenne pour la qualité du biométhane et du bioGNV (fourchette pour les spécifications comprise entre 0,3 et 1mgSi/m³), et plus généralement pour garantir la pérennité et le développement des filières de valorisation énergétique des gaz de biomasse, il est nécessaire de consolider et d'étoffer les connaissances scientifiques et techniques liées à cette problématique « silicium », et tout spécialement sa composante analytique. L'omniprésence des silicones dans les produits manufacturés, implique que l'on retrouve systématiquement des COVSi dans les biogaz issus d'ISDND et de STEP. Cette problématique concerne peu les biogaz agricoles, sauf si les digesteurs reçoivent des co-déchets d'origine industrielle contenant des composés siliciés.

L'impact majeur du silicium, quel que soit le mode de valorisation du biogaz, est la formation de dépôts puisqu'au terme de chaque valorisation, le gaz est soumis à une combustion (hormis en pile à combustible, mais où les COVSi sont également à l'origine de nuisances). Ceci engendre de lourdes conséquences techniques (pannes, casses, empoisonnement des catalyseurs des traitements des fumées

Introduction

Silicones are ubiquitous as they can be found in a plethora of manufactured products used in everyday life leading to the systematic presence of Volatile Organic Silicon Compounds (VOSiC's) in biogas that originate from landfill and Waste Water Treatment Plants (WWTP's). Combustion of VOSiC's results in the formation of silica deposits on the biogas conversion devices, leading to an increase in maintenance costs and the downtime of the installations. It is therefore essential to have tools and methods enabling reliable determination of the VOSiC gas content whether to evaluate the risks incurred by the conversion equipment and/ to pilot the treatment processes implemented before in order to protect this equipment. In addition, analysis is also crucial in the development of the very new biomethane sector, for its injection into the natural gas grid and for its use in transport, as the European norm EN 16723 for the quality of biomethane and bioNGV includes a specification concerning the total silicon concentration in biomethane which has only recently been added.

In the above context, this study aims to consolidate and broaden the scientific and technical knowledge linked to the « silicon » problem, especially the analytical component. It is clearly essential to evaluate and compare different devices and quantification methods for the VOSiC's present in the gas (biogas and biomethane), including sampling, storage and analysis, with the view to identifying the method(s) likely to be defined as the standard one(s), but also to discuss the choice of threshold quantities, i.e. values which can be reliably measured.

This document is thus organized in four parts: the first reminds the reader, very succinctly, of the main elements of the state-of-the-art concerning the biogas sector and the « silicon » problem. The second part presents the industrial feedback from this sector. The third part is dedicated to the experimental study, with a presentation of the evaluation criteria and analytical methods used, as well as the results obtained. Finally, the last part presents the conclusions of the study.

PART I. BIBLIOGRAPHIC STUDY

Within the context of the recent publication of a European norm concerning biomethane and bioNGV quality (the limits of the specification are between 0.3 and 1mgSi/m³), and more generally to guarantee the sustainability and development of the biomass gas energy conversion sectors, it is necessary to consolidate and enhance the scientific and technical knowledge linked to the problem of « silicon », especially in terms of analysis. The ubiquitous nature of silicones present in manufactured products means that we systematically find VOSiC's in biogas coming from landfill and WWTP's. This problem only slightly concerns agricultural biogas except for digesters which also receive waste of industrial origin containing silicon compounds.

The main impact of silicon is the formation of deposits, as there is a combustion of the gas whatever the conversion (except for fuel cells, even if the VOSiC's also lead to pollution). This has serious consequences, both technical (breakdowns, damage, and catalyst poisoning during the treatment of the fumes released, etc.) and economic (operating loss, maintenance costs, and penalties for interruption in the energy supply, etc.).

The removal of VOSiC's is therefore required before biogas conversion. For the well-developed conversion methods (heat, electricity from engines and turbines), the main concern with respect to VOSiC's is relatively new so that the

rejetées...) et économiques (perte d'exploitation, frais de maintenance, pénalité de non fourniture en énergie...). Des traitements épuratoires pour les COVSi en amont de la valorisation du biogaz sont donc essentiels. Pour les modes de valorisation matures (chaleur, électricité par moteur et turbines), la forte préoccupation envers les COVSi est assez récente, et les traitements ne sont pas optimisés pour cibler ces composés. De plus, l'impact sur les COVSi des traitements poussés (upgrading) pour la production de biométhane n'est pas décrit et discuté dans la littérature scientifique, malgré l'importance de ces données en lien avec les spécifications indiquées dans la norme européenne.

Beaucoup de références concernent l'évaluation de traitements spécifiques aux COVSi et/ou l'étude de l'impact sur les COVSi de traitements éprouvés pour d'autres composés traces (traitement H₂S, séchage...); cependant ces essais sont trop souvent réalisés sur une molécule modèle dans un gaz synthétique. En fait, il est difficile d'obtenir des informations sur tous les COVSi vis-à-vis d'un traitement donné et dans des conditions réelles. L'analyse de ces composés est complexe; l'absence de protocole standard pour le prélèvement et l'analyse, et en conséquence le manque d'harmonisation des méthodes, rendent encore plus difficile l'évaluation des traitements d'épuration sur les COVSi.

Pour toutes ces raisons, que ce soit pour évaluer la qualité du gaz ou l'efficacité des traitements, il est primordial de disposer de chaînes analytiques fiables et cela passe par l'ensemble des étapes de prélèvement, transport, stockage, conservation, transfert, et validation de la méthode avec notamment l'étalonnage, le mode de calcul de la Limite de Détection (LD) et de la Limite de Quantification (LQ). Il va de soi que pour minimiser les sources de biais et d'erreur il faut minimiser la chaîne analytique au maximum quand cela est possible.

Les prélèvements utilisés pour les COVSi dans les biogaz et les biométhanés sont soit sans pré-concentration des analytes (sacs plastiques, canisters, ampoules à gaz) soit avec une pré-concentration des analytes (tubes adsorbants, barbotage). Chaque type de prélèvement présente des avantages et des inconvénients et des techniques émergentes d'analyses en ligne voient le jour. Les techniques analytiques employées sont nombreuses et sont basées soit sur une spéciation des COVSi (MS en direct; GC et μ GC et GC² couplées à divers détecteurs tels que MS, ICP-MS, AES, PID, DMD, FID; FTIR), soit sur la mesure du silicium total (ICP-OES). La méthode employée le plus couramment est la GC-MS (avec ou sans thermodesorption suivant le type de prélèvement).

Il est important de noter que la comparaison des données est très délicate, ceci souvent en lien avec un manque d'harmonisation des unités employées, un manque de l'ensemble des données analytiques qui ne permet d'évaluer correctement les biais potentiels sur les résultats. De plus, il convient de toujours garder à l'esprit que les COVSi sont des molécules dont les propriétés physico-chimiques rendent l'analyse complexe en raison de nombreuses interactions possibles tout au long de la chaîne analytique.

Il existe à l'heure actuelle une dizaine d'analyseurs de COVSi commerciaux basés sur différentes technologies (FTIR, MS, IMS). La plus représentée est la FTIR avec 4 analyseurs. Il n'existe pour l'instant quasiment que des données commerciales ou des études réalisées par les fabricants. Ces analyseurs doivent donc être éprouvés en conditions réelles par des études académiques afin d'évaluer leurs performances analytiques en vue d'un contrôle de routine en ligne sur les installations d'injection de biométhane.

PARTIE II. RETOURS D'EXPERIENCE

Un recueil de retours d'expérience sur la problématique des COVSi et sur leur analyse dans le contexte de la valorisation des biogaz a été réalisé auprès des différents acteurs de la

treatment has not been optimized to target these compounds. In addition, the impact of advanced treatment (upgrading) required for the production of biomethane on VOSiC's has not been described or discussed in the scientific literature, even with the importance of these data related to the specifications indicated in the European norm. Many references concern the evaluation of the specific removal of VOSiC's and the study of their elimination during gas treatment which has been established for other trace compounds (H₂S treatment, drying, etc.). However, these tests are often done with a model molecule in a synthetic gas. In fact, it is difficult to obtain information on all the VOSiC's with respect to a given treatment and in real conditions. Analysis of these compounds is complex; the lack of a standard protocol for sampling and analysis, and consequently no harmonization of the methods, makes the evaluation of the VOSiC removal even more difficult.

For all the above reasons, whether to evaluate the gas quality or the efficiency of the treatment, it is essential to have a reliable analytical process which includes all the steps of sampling, transport, storage, transfer, and method validation, notably calibration, determination of Detection Limit (DL), and Quantification Limit (QL). It is therefore clear that it is necessary to reduce, wherever possible, the number of steps in the analytical process in order to minimize the sources of bias and error.

The sampling methods used for the VOSiC's in the biogas and biomethanes are either with analyte preconcentration (adsorbent tubes, impingers) or without preconcentration of the analytes (plastic bags, cartridges, canister). Each type of sampling has its own advantages and disadvantages but new online analysis techniques are emerging. Numerous techniques are used and are based either on a speciation of the VOSiC's (MS; GC and μ GC and GC² coupled to different detectors such as MS, ICP-MS, AES, PID, DMD, FID; FTIR), or on the measurement of the total silicon (ICP-OES). The most commonly-used method is GC-MS (with or without thermodesorption, depending on the type of sampling).

It is important to point out that data comparison is difficult, often due to a lack of harmonization of the units (ppm, mgSi/m³, mgVOSiC's/m³...), or that not all the analytical data is available which also makes correct evaluation of the potential bias of the results difficult. In addition, it is important to keep in mind that the VOSiC's are molecules whose physical and chemical properties make the analysis complex due to the numerous possible interactions all along the analytical process.

At the moment, about ten commercially-available VOSiC analyzers exist based on different technologies (FTIR, MS, IMS). The most common is the FTIR with 4 analyzers. Up till now, most of the data available is commercial data or comes from studies conducted by the manufacturers. These analyzers must therefore be tested in real conditions by academic studies in order to evaluate their analytical performance with the view to routine online control on biomethane injection installations.

PART II. INDUSTRIAL FEEDBACK

Feedback was collected concerning the problems encountered with VOSiC's and their analysis in the context of biogas conversion from the different actors in this sector: production site management and/ biogas conversion, suppliers of conversion or treatment systems. No feedback was obtained from car manufacturers.

The problem with VOSiC's seems to be greater for the conversion of biogas coming from landfill than that from WWTP's as the quantity of VOSiC's is generally higher in the former thus leading to more deposits in the engines. Agricultural methanization, however, is not concerned by

filrière : gestionnaires de sites de production et/ou de valorisation de biogaz, fournisseurs de systèmes de valorisation ou de systèmes d'épuration. Aucun retour de la part de motoriste véhicule n'a été obtenu.

La problématique des COVSi semble être plus présente pour la valorisation des biogaz issus d'ISDND que pour celle des biogaz issus de STEP, des teneurs en COVSi généralement plus élevées dans les biogaz issus d'ISDND engendrant nécessairement plus de dépôts moteurs. La méthanisation agricole n'est quant à elle pas concernée par cette problématique tant que les intrants sont exclusivement issus des activités agricoles. Les motoristes et gestionnaires de plateforme de valorisation énumèrent les impacts suivants : encrassement prématuré des moteurs, diminution du volume de la chambre de combustion, mauvaise combustion, dégradation du rendement électrique des moteurs, problème d'avance à l'allumage, usure accélérée des bougies et des parties mécaniques allant jusqu'à la casse de pistons. Ces impacts ont pour conséquence l'augmentation de la maintenance, celle de la fréquence de vidange, la perte de garantie moteur.

Pour ce qui est des pratiques analytiques sur les sites de traitement et de valorisation des biogaz, lorsque les COVSi sont analysés, ils le sont de manière ponctuelle, avec des fréquences variables, souvent une fois par an, parfois plus lorsque l'objectif est d'optimiser la gestion des opérations de traitement. Les analyses sont toujours sous-traitées, le plus souvent des prélèvements en sac Tedlar sont réalisés en vue d'analyses ultérieures en laboratoire par GC-MS. Sur certains sites, la présence des COVSi est évaluée par la seule analyse des huiles a posteriori.

L'intérêt pour de nouvelles méthodes d'analyse des COVSi semble porter plutôt sur des méthodes donnant un résultat en silicium total lorsqu'il s'agit d'évaluer l'efficacité d'un traitement, ce qui est également cohérent avec la nouvelle réglementation applicable aux biométhanés. En revanche, dans une optique de dimensionnement d'opérations de traitement, la préférence va vers des méthodes qui donnent accès à la spéciation des COVSi. Un appareil de mesure des COVSi susceptible d'intéresser les industriels de la filière devrait fonctionner en ligne, si possible en continu, et surtout être peu exigeant en technicité et en coût.

PARTIE III. ETUDE EXPERIMENTALE

L'étude bibliographique consacrée à l'analyse des COVSi a montré l'émergence de techniques en ligne, FTIR et GC-IMS. Aussi, des appareils basés sur ces techniques ont-ils d'abord été évalués en laboratoire avant d'être mis en œuvre sur site où des prélèvements ont également été réalisés pour analyses ultérieures en laboratoire par les techniques plus usitées que sont la TD-GC-MS et l'ICP-OES.

Evaluation en laboratoire

Pour ce qui est de l'évaluation des techniques émergentes en laboratoire, le point crucial est la production des étalons. Deux méthodes ont été utilisées : grâce à un mélangeur-diluteur, le D4 sous forme liquide est vaporisé à 195°C dans un flux de gaz diluant (azote) permettant ainsi d'obtenir des gaz de différentes concentrations en D4 ; le diluteur est également utilisé pour réaliser différentes dilutions de deux bouteilles étalons, fabriquées à façon par un laboratoire, qui contiennent des mélanges de plusieurs COVSi, soit avec un gaz de fond « biogaz » (77% CH₄, 20 % CO₂, 3 % N₂) pour la bouteille « fortes concentrations », par la suite dénommée « bouteille F », soit avec du méthane comme gaz de fond pour la bouteille « faibles concentrations » par la suite dénommée « bouteille f ». Il est à noter que très peu de laboratoires dans le monde proposent des bouteilles étalons de COVSi et que la possibilité d'en acquérir est très récente. Pour cette partie de l'étude, la méthode de référence utilisée est la GC-FID, les essais qui ont

this problem as the input is exclusively from agricultural activities. The engine manufacturers and managers of conversion platforms, cite the following impacts: premature fouling of engines, decrease in the volume of the combustion chamber, poor combustion, reduction in the electrical efficiency of the engines, problem of ignition point, accelerated wear of the spark plugs and the mechanical parts which may go as far as breaking the pistons. The consequences of these impacts are the increase in maintenance and number of oil changes, and loss of engine warranty.

Analysis of the VOSiC's on the biogas treatment and conversion sites tends to be occasional at variable frequency, often only once a year, though sometimes more often when the objective is to optimize the management of the treatment operations. The analyses are always sub-contracted, commonly by sampling with Tedlar bags in order to analyze these samples later in a laboratory by GC-MS. On certain sites, the presence of VOSiC's is evaluated only by the subsequent analysis of the oils.

Interest in the new VOSiC's analysis methods seems to focus on those giving a total silicon value in order to evaluate the efficiency of the gas treatment. This is also in good agreement with the new regulation applicable to biomethanes. However, with the view to dimensioning treatment operations, preference goes to the methods which lead to speciation of the VOSiC's. A VOSiC's measurement device likely to interest industrialists in this sector must function online, if possible continuously, and be especially not technically sophisticated nor have a high cost.

PART III. EXPERIMENTAL STUDY

The literature review on VOSiC's analysis revealed the emergence of online techniques, such as FTIR and GC-IMS. Therefore, devices based on these techniques were first evaluated in the laboratory before being implemented on site where the sampling was also performed for the later analyses in the laboratory by more commonly-used techniques such as TD-GC-MS and ICP-OES for the sake of comparison.

Evaluation in the laboratory

To assess the emerging techniques of VOSiC's analysis in the laboratory, the key point is the production of standards. Two methods have been tested. First, using a mixing-diluting system, D4 in liquid form is vaporized at 195°C in a diluting gas flow (nitrogen) thus enabling gases of different D4 concentrations to be obtained. Second, the diluter is also used to obtain a concentration range from 2 multicomponent gas standards. These gas standards were produced on request by a laboratory. Cylinders contain mixtures of several VOSiC's either in a "biogas" matrix (77% CH₄, 20 % CO₂, 3 % N₂) for a « high concentration » cylinder (henceforth called « cylinder F »), or in a methane matrix for the « low concentration » cylinder (henceforth called « cylinder f »). It is important to point out that worldwide very few laboratories offer cylinders of VOSiC's standards and the possibility of acquiring them is very recent.

For this part of the study, the reference method used is GC-FID. The tests enabling evaluation of the different analytical techniques are summarized in Table 1. For all the tests, the measurements were performed directly at the output of the standard gas cylinder or from the diluter; other tests were also done after sampling using Tedlar bags and the results will be given in a specific section. For the FTIR technique, the study is mainly based on analyzer A but some tests were also done with analyzer B. From a technical point of view, the two devices essentially differ in terms of the temperature of the measurement cell (40°C for A, 180°C for B). In

permis l'évaluation des différentes techniques analytiques sont résumés dans le Tableau 1. Pour tous ces essais, les mesures ont été réalisées directement en sortie de la bouteille étalon ou du diluteur ; d'autres essais ont également été réalisés après échantillonnage en sac Tedlar, ils feront l'objet d'un paragraphe spécifique. Pour ce qui est de la technique FTIR, l'étude a essentiellement porté sur l'analyseur A, mais quelques essais ont également été réalisés avec l'analyseur B. D'un point de vue technique, les deux appareils diffèrent surtout par la température de la cellule de mesure (40°C pour A, 180°C pour B), ensuite les méthodes d'étalonnage ne sont pas les mêmes (acquisition de données pour A, utilisation de bases de données pour B), les méthodes de traitement des spectres sont également propres à chaque appareil. L'appareil A permet le choix entre deux méthodes de traitement des spectres selon le type de biogaz analysé : une méthode « digesteur » et une méthode « ISDND ».

addition, the calibration methods are not the same (data acquisition for A, use of databases for B). The spectrum processing methods are also specific to each device. Device A enables a choice to be made between two spectrum processing methods depending on the type of biogas analyzed: a « digester » method and a « landfill » method.

Tableau 1: Evaluation des appareils en laboratoire
Evaluation of the analytical devices in the laboratory

Appareils évalués	Gaz étalons	Paramètres analytiques évalués
GC-FID	Dilutions de la bouteille F	Linéarité, fidélité
FTIR		
Appareils A et B	D4 dans N ₂ (mélangeur/diluteur)	Linéarité, fidélité, justesse, inertie pour B
Appareil A, 2 méthodes	Dilutions de la bouteille F	Linéarité, justesse, inertie pour A
GC-IMS (appareil C)	Bouteille f	Fidélité, justesse

Device evaluated	Gas standard	Analytical parameters evaluated
GC-FID	Dilution of cylinder F	Linearity, accuracy
FTIR		
Devices A and B	D4 in N ₂ (mixer/diluter)	Linearity, accuracy, precision, response time for B
Device A, 2 methods	Dilutions of cylinder F	Linearity, precision, response time for A
GC-IMS (device C)	Cylinder f	Accuracy, precision

Mesures par GC-FID

L'étalonnage de la GC-FID a été réalisé par dilutions de la bouteille étalon F (facteurs 1 à 50). Les résultats montrent une bonne linéarité pour les 3 COVSi présents, mais alors que les droites obtenues pour le L2 et le D4 passent bien par l'origine, ce n'est pas le cas pour le D5, sans toutefois que des phénomènes d'adsorption au long de la chaîne analytique aient pu être mis en évidence. Pour ce qui est de la fidélité, elle est très bonne pour les mesures réalisées sans dilution et diminue lorsque le facteur de dilution augmente. Ce résultat semble indiquer que le diluteur contribue en grande partie à l'incertitude de la mesure, cette contribution est estimée à un maximum de 10 %.

Measurement by GC-FID

The calibration of the GC-FID was prepared by dilution of the standard cylinder F (from a factor of 1 to 50). The results show good linearity for the 3 VOSiC's present, and whereas the curves obtained for L2 and D4 pass through the origin, this is not the case for D5. There was no evidence of adsorption phenomena during the analytical process. The accuracy is very good for the measurements realized with no dilution but decreases as the dilution factor increases. This result seems to indicate that the diluter largely contributes to measurement uncertainty, and this contribution is estimated at 10 % maximum.

Echantillonnage en sac Tedlar

Les mesures réalisées par GC-FID sur des échantillons de la bouteille F prélevés en sacs Tedlar (0,5 L) ayant préalablement subi une procédure de passivation (plusieurs cycles remplissage/vidage) présentent une importante variabilité (jusqu'à 30 %), la fidélité est significativement moins bonne que lors des mesures directes en sortie de bouteille. De plus, des mesures réalisées sur un même sac à différents intervalles de temps, montrent une évolution des concentrations mesurées allant jusqu'à -48 % pour le D5. Les analyses de prélèvements de la bouteille f en sacs Tedlar par GC-IMS conduisent à des observations similaires. Ces essais laboratoire montrent que l'échantillonnage en sac Tedlar peut introduire d'importantes incertitudes et qu'il vaut mieux éviter d'avoir recours à ce type de prélèvement.

Sampling in a Tedlar bag

The measurements performed by GC-FID on the samples from cylinder F taken in Tedlar bags (0.5 L) having first undergone a passivation procedure (several filling/emptying cycles) show a significant variability (up to 30 %). In addition, these measurements in Tedlar bags are significantly less accurate than those performed directly at the output of the cylinder. Furthermore, the measurements carried out on the same bag at different time intervals, show an evolution in the concentration measurements of up to -48 % for D5. Analysis of samples from cylinder f in Tedlar bags by GC-IMS lead to similar observations. The laboratory tests show that sampling in these bags can introduce significant uncertainties and that it would be better not to use this sampling method.

Mesures par analyseur FTIR

Les mesures réalisées sur les gaz générés par le mélangeur-diluteur à partir de D4 liquide montrent une bonne linéarité de la

Measurement by FTIR analyzer

The measurements performed on gases generated by the mixer-diluter from liquid D4, show good linearity over the whole range of concentrations tested using analyzer B (5-40

réponse sur l'ensemble de la gamme de concentrations testée pour l'analyseur B (5-40 ppmv), seulement sur l'intervalle [5-25] ppmv pour l'analyseur A. Il est de plus intéressant de noter que jusqu'à 25 ppmv les deux appareils donnent des résultats comparables. Cependant, les droites obtenues ne passent pas par l'origine, les valeurs données par les deux analyseurs sont systématiquement supérieures aux valeurs cibles. Ces résultats conduisent à mettre en doute la capacité du mélangeur-diluteur à générer des mélanges de concentration donnée à partir de D4 liquide, ils viennent en appui des difficultés techniques rencontrées lors de la mise en œuvre du dispositif.

L'analyseur A a été utilisé pour réaliser des mesures sur des dilutions de la bouteille F avec les deux méthodes d'exploitation des spectres que propose l'appareil. Des écarts notables aux valeurs attendues sont observés pour la mesure directe de la bouteille, pour les 3 COVSi : ces concentrations élevées (plus élevées que celles habituellement rencontrées sur sites) sortent peut-être de la gamme d'étalonnage de l'appareil. En revanche, les trois points correspondant aux dilutions de la bouteille étalon sont bien alignés et en accords avec les valeurs attendues, ceci pour l'ensemble des COVSi présents. En restreignant l'examen des résultats à ces trois dilutions, la fidélité des mesures diminue lorsque le facteur de dilution augmente, comme observé avec la GC-FID. Selon la méthode choisie (« ISDND » ou « digesteur »), les résultats fournis par l'analyseur diffèrent : les écarts-types et les biais sont plus importants avec la méthode « ISDND », traduisant ainsi une moins bonne fidélité et une moins bonne justesse, en particulier pour les facteurs de dilution des plus élevés. A titre indicatif, en terme de contenu en silicium total, le biais est inférieur à 5 % pour les valeurs cibles de 20 à 40 mgSi.m⁻³ (facteurs de dilution 5 à 10) mais atteint 47 et 16 % respectivement pour les méthodes « ISDND » et « digesteur » pour une valeur cible de l'ordre de 4 mgSi.m⁻³ (facteur de dilution 50). Bien qu'il soit difficile de faire la part de l'incertitude liée au diluteur et celle liée à l'analyseur, il semble tout de même raisonnable d'avancer que l'analyseur sera difficilement fiable pour des teneurs en silicium total inférieures à 1 mgSi.m⁻³.

Les deux analyseurs permettent d'obtenir des résultats en temps réel avec une réponse immédiate aux changements de concentration et une stabilisation de la mesure en moins de 3 minutes.

Mesures par GC-IMS

Compte tenu de la gamme de concentrations mesurables par GC-IMS donnée par le fournisseur, seules des mesures sur la bouteille f ont été réalisées, permettant de confirmer la grande sensibilité de cet appareil, la GC-FID et les analyseurs FTIR n'étant pas assez sensibles pour donner une réponse. Pour le L3, le D4 et le D5, le biais est inférieur à 10 %, il est plus élevé pour le L2 dont la concentration correspond à la limite haute de quantification. Pour ce qui est de la fidélité, elle est satisfaisante pour le D4 et le D5, moins bonne (> 10 %) pour le L2 et le L3. L'inconvénient majeur de cet analyseur est la surestimation systématique des concentrations en TMSol, confirmée par le travail réalisé sur la mesure des blancs, qui de fait fausse nécessairement la quantification du silicium total. Par ailleurs, il ne peut être utilisé que pour mesurer de faibles concentrations en COVSi, ce qui convient pour le suivi de la qualité des biométhanés ou celui d'un biogaz traité, en revanche il ne permet pas de déterminer l'efficacité d'un traitement lorsque les teneurs en amont sont trop élevées pour être dans la gamme de quantification.

La technique mise en œuvre étant basée sur une technique séparative, la durée d'analyse est liée au temps de séjour des composés dans la colonne chromatographique : de l'ordre de 35 minutes pour analyser jusqu'au D5, 1h jusqu'au D6 : il s'agit plus d'une mesure en ligne qu'en continu.

ppmv), but only for the interval [5-25] ppmv for analyzer A. Furthermore, it is interesting to note that up to 25 ppmv both devices give comparable results. However, the curves obtained do not go through the origin; the values given by the two analyzers are systematically greater than the target values. These results lead us to doubt whether the mixer-diluter is capable of generating mixtures of given concentrations from liquid D4; this adds to the technical difficulties encountered during the implementation of this device.

Analyzer A was used to carry out measurements on the dilutions from cylinder F using both spectrum exploitation methods available on the device. Significant differences from the expected values were observed for measurements directly from the gas cylinder for the 3 VOSiC's: these high concentrations (higher than those usually found on-site) are perhaps outside the device's calibration range. However, the three points corresponding to the dilutions of the standard cylinder are well aligned and in agreement with the expected values for all the VOSiC's present. If we examine only the results of these three dilutions, then the accuracy of the measurements decreases as the dilution factor increases as observed with the GC-FID. Depending on the method chosen (« Landfill » or « digester »), the results given by the analyzer differ: the standard deviations and the bias are greater with the « Landfill » method thus leading to less accurate and precise measurement, in particular for the higher dilution factors. In fact, in terms of total silicon content, the bias is less than 5 % for the target values of 20 to 40 mgSi.m⁻³ (dilution factors of 5 to 10) but reaches 47 and 16 % for the « Landfill » and « digester » methods, respectively, for a target value in the order of 4 mgSi.m⁻³ (dilution factor of 50). Even though it is difficult to distinguish the origin of the uncertainty whether it is due to the diluter or the analyzer, it seems sensible however to put forward the idea that it would be difficult for the analyzer to be accurate at total silicon concentrations of less than 1 mgSi.m⁻³. Both analyzers enable us to obtain the results in real time with an immediate response to the changes in concentration, and a measurement stabilization time of less than 3 minutes.

Measurement by GC-IMS

Considering the range of concentrations measurable by GC-IMS indicated by the supplier, only the measurements from cylinder f were made, enabling us to confirm the considerable sensitivity of this device; the GC-FID and FTIR analyzers were not sufficiently sensitive to produce a response. For L3, D4 and D5, the bias was less than 10%, though higher for L2 where the concentration corresponds to the highest quantification limit. In terms of accuracy, it is satisfactory for D4 and D5, but not as good (> 10 %) for L2 and L3. The major disadvantage of this analyzer is the systematic overestimation of the TMSol concentration, confirmed by the work done on the blank measurements, which then results in a false quantification of the total silicon. Therefore, it can only be used to measure low VOSiC's concentrations, which is appropriate to determine the quality of biomethanes or that of a treated biogas. However, it does not enable the determination of the efficiency of a treatment when the quantities upstream are too high to be in the quantification range.

As the technique implemented is based on separation, the analysis time is linked to the residence time of the compounds in the chromatographic column: in the order of 35 minutes to analyze up to D5, and 1h up to D6. In fact, it is more an online measurement than a continuous one.

Mise en œuvre sur sites

Des campagnes de mesures ont été réalisées sur un site de production de biométhane à partir d'un biogaz de STEP et sur un site de valorisation électrique d'un biogaz d'ISDND. Il n'a pas été possible de mettre en œuvre les différents analyseurs (FTIR ou GC-IMS) en même temps, mais à chaque campagne des prélèvements ont été réalisés en sac Tedlar et/ou sur tube adsorbant pour analyse par GC-MS ou TD-GC-MS, et par barbotage pour analyse par ICP-OES à titre comparatif.

Campagnes de mesures sur site biométhane

Les campagnes de mesures réalisées sur biométhane avant odorisation montrent que pour l'ensemble des techniques les résultats obtenus pour les différents COVSi sont en deçà des limites de quantification, la TD-GC-MS permettant tout de même la détection de certains COVSi. Pour l'analyseur FTIR (appareil A, méthode « digesteur »), le problème de traitement des spectres soulevé lors de l'étude en laboratoire a été patent : alors que les résultats donnés pour les différents COVSi sont cohérents avec ceux des autres techniques ($\pm 0,0$ ppmv), le résultat en silicium total est aberrant : plusieurs centaines de mgSi/m^3 .

Une campagne de mesures amont et aval du traitement par charbon actif a permis de montrer que sur chaque point de prélèvement les différentes méthodes analytiques (GC-IMS, sac Tedlar/GC-MS et barbotage/ICP-OES) donnent des résultats dont l'ordre de grandeur est cohérent (plusieurs mgSi/m^3 en amont et plusieurs dixièmes de mgSi/m^3 en aval), mais d'une part pour les techniques qui permettent la spéciation des COVSi, les composés détectés et quantifiés ne sont pas strictement les mêmes, et d'autre part il est difficile de dégager une valeur « vraie » pour le contenu en silicium total. Les résultats obtenus ne permettent pas de prononcer une conformité ni une non-conformité par rapport aux valeurs seuils spécifiés dans la norme européenne EN 16723.

Campagnes de mesures sur site biogaz

Les mesures ont été réalisées sur un biogaz brut, pressurisé et séché lorsque nécessaire, produit sur le site d'une ISDND. Ce biogaz contient des COVSi en quantités plus importantes que le biogaz de STEP ainsi que de nombreux autres COV comme mis en évidence par GC-IMS et en accord avec les données bibliographiques.

Lors de ces campagnes, des prélèvements ont été analysés par GC-MS par deux laboratoires différents, qui fournissent des résultats significativement différents que ce soit en termes de limites de quantification, de concentrations en différents COVSi (avec des ordres de grandeur comparables pour certains composés, mais non comparables pour d'autres) ou de teneur en silicium total.

L'analyseur A (FTIR) donne des résultats sensiblement différents selon que la méthode « ISDND » ou la méthode « digesteur » sont utilisées, et paradoxalement ceux fournis par la méthode « digesteur » semblent plus cohérents (résultats en silicium total sous-estimé de moitié, teneur en CH_4 sous-estimée d'environ 30 % avec la méthode « ISDND »). Cela pointe à nouveau le problème de traitement des spectres, mais l'analyse fine des résultats montre également que l'augmentation de la complexité de la matrice gazeuse impacte négativement la qualité des spectres en vue de la quantification des COVSi.

L'analyseur B (FTIR) a également été mis en œuvre sur ce site, les résultats qu'il fournit sont du même ordre de grandeur que ceux donnés par barbotage/ICP-OES, le traitement des spectres semble moins impacté par la complexité de la matrice que dans le cas de l'analyseur A.

La GC-IMS (analyseur C) n'est pas adaptée pour la quantification des COVSi sur ce biogaz brut car les concentrations dépassent les limites hautes de quantification, cependant, d'un point de vue qualitatif, les COVSi détectés sont

Onsite implementation

Measurement campaigns were conducted on two gas: a biomethane produced on a WWTP and a landfill biogas used to produce electricity. It was not possible to implement all analyzers (FTIR and GC-IMS) at the same time. Tedlar bags and/ adsorbent tubes for analysis by GC-MS or TD-GC-MS, and with impingers for analysis by ICP-OES were always performed for comparison purpose.

Measurement campaigns on a biomethane site

The measurement campaigns realized on a biomethane before odorization show that for all the techniques used the results obtained for the different VOSiC's are below the quantification limits, though TD-GC-MS does enable the detection of certain VOSiC's. For the FTIR analyzer (device A, « digester » method), the problem of spectrum processing revealed during the laboratory study was clearly seen, as although the results obtained for the different VOSiC's were consistent with the other techniques (± 0.0 ppmv), the result for the total silicon is completely inaccurate: several hundreds of mgSi/m^3 .

A measurement campaign before and after treatment with activated carbon enabled us to show that for each sampling point the different analytical methods (GC-IMS, Tedlar bag/GC-MS and impingers/ICP-OES) give a result where the order of magnitude is consistent (several mgSi/m^3 before, and several tenths of mgSi/m^3 after treatment). However, on the one hand, , the compounds detected and quantified by the techniques which enable speciation of the VOSiC's are not strictly the same, and on the other hand, it is difficult to establish a « real » value for the total silicon content. The results obtained did not allow us to say whether they are compatible or not with respect to the threshold values specified in the European norm EN 16723.

Measurement campaigns on a biogas site

The measurements were conducted on raw biogas, pressurized and dried when necessary, produced on a landfill site. This biogas contains VOSiC's in higher quantities than the biogas from the WWTP, as well as numerous other VOC's as shown by the GC-IMS results and in agreement with the bibliographic data.

During these campaigns, the samples were analyzed by GC-MS and by two different laboratories who gave significantly different results whether in terms of quantification limit, concentration in different VOSiC's (with comparable orders of magnitude for certain compounds, but not comparable for others) or in total silicon content.

Analyzer A (FTIR) gives noticeably different results depending on which method is used, « landfill » or « digester », and strangely, the results coming from the « digester » method seem to be more compatible (c.f. the « landfill » method underestimated the total silicon content by 50%, and CH_4 quantity underestimated by about 30%). This again indicates a spectrum processing problem, but close analysis of the results also shows that the increase in the complexity of the gas matrix has a negative impact on the quality of the spectra with the view to quantify of the VOSiC's content.

Analyzer B (FTIR) was also used on this site; the results are in the same order of magnitude as those given by impingers/ICP-OES. In addition, the spectrum processing seems to be less affected by the complexity of the matrix than for analyzer A.

The GC-IMS (analyzer C) is not suitable for the quantification of VOSiC's in this raw biogas because the concentrations are greater than the highest quantification limit. However, in qualitative terms, the VOSiC's detected are those normally quantified in this biogas. In addition, measurements enable us to highlight that the presence of

ceux classiquement quantifiés dans ce biogaz. Par ailleurs, les mesures réalisées permettent de mettre en évidence que la présence de nombreux autres COV peut être source d'interférences pour la quantification des COVSi. De plus, cette technique a été mise en œuvre pour le suivi de la qualité du biogaz en aval de son traitement : si ce n'est la surestimation systématique du TMSol déjà soulignée, elle semble tout à fait adaptée à cette application.

Les résultats obtenus par les différentes techniques analytiques sont plus dispersés que ceux obtenus lors des campagnes sur biométhane, avec des ordres de grandeur parfois très différents. Il n'a pas été possible de déterminer de « tendances systématiques » dans les résultats fournis par les différentes techniques, ni même pour une technique donnée entre deux appareils ou deux prestataires.

CONCLUSIONS

Deux technologies émergentes pour l'analyse des COVSi dans les biogaz et biométhanés identifiées lors de l'étude bibliographique, la FTIR et la GC-IMS, ont été évaluées en laboratoire et sur sites, en même temps que des techniques plus usitées comme la GC-FID, la GC-MS et l'ICP-OES.

Tout d'abord, pour évaluer une technique analytique, il est primordial de disposer d'étalons. Les études en laboratoire ont montré que la génération d'un étalon à partir d'un composé liquide et à l'aide d'un mélangeur-diluteur (gamme de fonctionnement optimal étroite) est moins satisfaisante que l'utilisation de bouteilles étalons. Ces dernières, plutôt coûteuses, requièrent des conditions strictes de stockage, notamment en termes de température, ainsi que le cas échéant la mise en œuvre de procédures d'homogénéisation, pas toujours évidentes à mettre en œuvre au laboratoire et difficilement envisageables sur site.

Ensuite, des essais en laboratoire sur sac Tedlar ont montré que ce moyen de prélèvement peut induire d'importantes incertitudes sur l'analyse. D'une manière plus générale, l'échantillonnage est toujours un point crucial lors d'une analyse, mais l'incertitude qu'il apporte est rarement prise en compte dans l'incertitude sur le résultat d'analyse fourni par les laboratoires prestataires, qui de plus ne font le plus souvent pas eux-mêmes le prélèvement. Il semble que l'analyse en ligne devrait permettre de minimiser les incertitudes liées au prélèvement, à tout le moins celles liées au transport et au stockage. En cas de prélèvement pour analyse ultérieure en laboratoire, l'adsorption sur tube et le barbotage paraissent préférables au sac Tedlar. Toutefois, il conviendrait pour les tubes adsorbants de définir les rendements d'adsorption et de désorption des différents COVSi, et pour le barbotage les rendements de piégeage des solvants. Il y a actuellement un manque de protocoles normalisés pour l'échantillonnage des gaz en vue de l'analyse des COVSi, mais aussi plus généralement pour la validation et la mise en œuvre des méthodes d'analyse de ces composés.

Par rapport à la norme européenne EN 16723 sur la qualité des biométhanés qui préconise une valeur seuil comprise entre 0,3 et 1 mgSi.m⁻³, la seule technique qui mesure réellement une quantité de silicium total est l'ICP-OES. Les conditions dans lesquelles ont été réalisés les prélèvements et analyses dans la présente étude permettent d'obtenir une limite de quantification de 0,3 mgSi.m⁻³, toutefois une étude approfondie de cette méthode dans le domaine des faibles concentrations serait nécessaire pour en conforter l'intérêt. Ensuite, toutes les autres techniques (GC-MS, FTIR, GC-IMS) permettent de déterminer les concentrations des différents COVSi recherchés (et seulement ceux-là), puis c'est par calcul que le résultat est exprimé en silicium total : la détermination est donc « indirecte » ce qui rend plus délicate l'interprétation des résultats proches et

numerous other VOC's could be a source of interference in the quantification of VOSiC's. Furthermore, this technique was implemented for the follow-up of the biogas quality after treatment, and if not for the systematic overestimation of TMSol which has already been highlighted, then this technique seems adapted for this application.

A wider spread of results is obtained by the different analytical techniques given above than those obtained during the biomethane measurement campaigns, with sometimes very different orders of magnitude. Besides, it was not possible to determine the « systematic trends » in the results from the different techniques used, not even for a given technique between two devices or two suppliers.

CONCLUSION

From the bibliographic study, two emerging technologies were identified for the analysis of VOSiC's in biogas and biomethane: FTIR and GC-IMS. These were evaluated in the laboratory and onsite, at the same time as the techniques more often used such as GC-FID, GC-MS and ICP-OES.

First of all, it is essential to have standards in order to evaluate an analytical technique. The laboratory studies showed that making these standards from a liquid compound and by using a mixer-diluter (narrow range of optimal operation) is less satisfactory than using cylinders of standard gases. The latter, rather costly, require specific storage conditions, notably in terms of temperature, as well as where appropriate the implementation of homogenization procedures, which are not always easy to set up in a laboratory and extremely difficult on a site.

Second, the laboratory tests on the Tedlar bags showed that this means of sampling can lead to significant uncertainty in the analysis results. In general, sampling is always crucial for an analysis, but the uncertainty that it might bring is rarely taken into account in the analysis results given by the service laboratories, who furthermore, often do not do the sampling themselves. It seems probable that online analysis should enable this uncertainty associated with sampling to be minimized, at least that linked to the transport and storage of samples. For analyses which will be done later in the laboratory, adsorbent tubes or impingers appear to be preferable. However, for the adsorbent tubes, it is important to define the adsorption and desorption efficiency for the different VOSiC's, and for impingers, the solvent trapping efficiency. There is, in fact, a lack of normalized protocols for gas sampling in order to analyze VOSiC's, but also more generally, for the validation and implementation of methods for the analysis of these compounds.

With respect to the European norm EN 16723 on the quality of biomethanes which recommends a threshold value between 0.3 and 1 mgSi.m⁻³, the only technique which truly measures the total silicon quantity is ICP-OES. The conditions in which the sampling and analyses were done in this study enabled us to obtain a quantification limit of 0.3 mgSi.m⁻³. However, a more in-depth study at low concentrations would be necessary to confirm the interest of this method.

All the other techniques (GC-MS, FTIR, GC-IMS) enabled us to determine concentrations of the different VOSiC's we sought (and only those), as the results are expressed in total silicon after a calculation: the determination is therefore « indirect », which makes the interpretation of results which are close to or less than the quantification limit more difficult. From the work done, it appears that the FTIR technology cannot at the moment enable the quantity of total silicon in a complex matrix to be determined with precision.

inférieurs aux limites de quantification. Il ressort de travaux menés que la technologie FTIR ne peut pas à l'heure actuelle permettre de mesurer avec précision la teneur en silicium total dans une matrice complexe.

La GC-IMS, de par sa grande sensibilité semble particulièrement intéressante pour le suivi de la qualité des biométhanés, mais n'est pas encore mature pour cette application en raison de la surestimation systématique du TMSol, qui impacte le résultat en silicium total.

La GC-MS se présente comme une méthode intéressante, mais nécessite une pré-concentration sur tube adsorbant pour une quantification dans la gamme de concentration des biométhanés. Comme pour l'ICP-OES, un travail de validation de la TD-GC-MS pour cette application reste nécessaire, qui devra permettre l'indispensable mise en place de protocoles standards, tant pour l'analyse que pour le prélèvement.

La présente étude a montré qu'une validation de méthode doit comprendre une étude sur des gaz étalons, mais également et impérativement une étude sur gaz réel, les biogaz étant des gaz trop complexes pour que des « biogaz synthétiques » puissent les modéliser de manière satisfaisante. De plus, il paraît important de développer deux techniques analytiques pour pouvoir confronter leurs réponses et rester critique sur le degré de confiance à accorder aux résultats qu'elles donnent. En effet, dans la présente étude, des ordres de grandeur des teneurs en silicium total ont pu être dégagés à partir des résultats des différentes techniques mises en œuvre mais sans qu'il y ait convergence vers valeur « vraie » précise. Le prélèvement par tubes adsorbants pour l'analyse par TD-GC-MS et le prélèvement par barbotage pour l'analyse par ICP semblent être les deux méthodes les plus intéressantes à moyen terme et devraient faire l'objet d'un travail de validation.

Due to the high sensitivity of GC-IMS, this technique seems particularly interesting for the determination of the quality of biomethanes, but is not yet sufficiently optimized for this application because of the systematic overestimation of the TMSol, which has an impact on the total silicon value.

The GC-MS is an interesting method, but requires a preconcentration step (adsorbent tube) for quantification in the biomethane concentration range (low range). As for the ICP-OES, further work on the validation of the TD-GC-MS method for this application is still necessary and must include the setting up of standard protocols which are indispensable, as much for the analysis as for the sampling. The present study has shown that method validation must include a study of the standard gases, but also and more urgently, a study of real gases as the biogas is too complex for a « synthetic biogas » to model it satisfactorily. Furthermore, it is important to develop two analytical techniques in order to compare their responses and so remain critical on the degree of confidence that can be placed on the results given. In fact in this study, the orders of magnitude for the quantities of total silicon can be obtained from the results of the different techniques implemented but without them converging to a « real » precise value. Adsorbent tubes/TD-GC-MS and impingers/ICP-OES seem to be the two methods that it is interesting to develop.