
Norme internationale



6326/2

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

**Analyse des gaz — Détermination des composés soufrés
dans le gaz naturel —
Partie 2 : Méthode par chromatographie en phase gazeuse
avec détecteur électrochimique pour la détermination des
composés soufrés odorants**

Gas analysis — Determination of sulphur compounds in natural gas — Part 2 : Gas chromatographic method using an electrochemical detector for the determination of odoriferous sulphur compounds

Première édition — 1981-07-01 (standards.iteh.ai)

[ISO 6326-2:1981](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bfa535db-ab8e-40cb-afe2-ad1838c08886/iso-6326-2-1981)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bfa535db-ab8e-40cb-afe2-ad1838c08886/iso-6326-2-1981>

CDU 665.612.3 : 543.544 : 546.22

Réf. n° : ISO 6326/2-1981 (F)

Descripteurs : analyse de gaz, gaz naturel, analyse électrochimique, dosage, composé organique de soufre, méthode chromatographique en phase gazeuse, analyse qualitative, analyse quantitative, matériel d'essai.

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 confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO.

La Norme internationale ISO 6326/2 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*, et a été soumise aux comités membres en septembre 1979.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.itih.ai)

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée : [ISO 6326-2:1981](https://standards.itih.ai/catalog/standards/sist/bfa535db-ab8e-40cb-afe2-ad1838c08886/iso-6326-2-1981)
<https://standards.itih.ai/catalog/standards/sist/bfa535db-ab8e-40cb-afe2-ad1838c08886/iso-6326-2-1981>

Afrique du Sud, Rép. d'	Égypte, Rép. arabe d'	Pologne
Allemagne, R. F.	France	Roumanie
Belgique	Jamahiriya arabe libyenne	Tchécoslovaquie
Bulgarie	Pays-Bas	URSS
Corée, Rép. de	Philippines	

Les comités membres des pays suivants l'ont désapprouvée pour des raisons techniques :

Inde
Royaume-Uni

Analyse des gaz — Détermination des composés soufrés dans le gaz naturel —

Partie 2 : Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur électrochimique pour la détermination des composés soufrés odorants

0 Introduction

La normalisation de plusieurs méthodes de détermination des composés soufrés dans le gaz naturel est nécessaire, compte tenu de la diversité de ces composés (sulfure d'hydrogène, oxy-sulfure de carbone, thiacyclopentane, etc.) et du but recherché (précision requise, mesure en tête de puits, au niveau de la distribution, etc.)

Afin de permettre à l'utilisateur de choisir la méthode la mieux adaptée à ses besoins et d'effectuer ses mesures dans les meilleures conditions, la présente Norme internationale a été élaborée en plusieurs parties.

La partie 1¹⁾ présente une rapide comparaison des méthodes normalisées et fournit donc les éléments de choix de la méthode.

Les autres parties, dont la partie 2, décrivent en détail les différentes méthodes d'analyse normalisées.

La détermination du soufre total est spécifiée dans l'ISO 4260, *Produits pétroliers — Dosage du soufre — Méthode de combustion Wickbold*.²⁾

1 Objet et domaine d'application

La présente partie de l'ISO 6326 spécifie une méthode d'analyse qualitative et quantitative des composés soufrés odorants des gaz naturels par chromatographie en phase gazeuse. Ces composés soufrés peuvent exister à l'origine dans les gaz naturels et y subsister à l'état de traces après traitement, ou avoir été injectés volontairement afin de permettre une éventuelle détection olfactive.

La méthode s'applique aux composés suivants :

- sulfure d'hydrogène;
- méthane thiol³⁾ et ses homologues jusqu'aux butane thiols;
- thiacyclopentane⁴⁾.

1) Actuellement en préparation.

2) Actuellement au stade de projet.

3) Autre désignation : méthylmercaptan.

4) Autre désignation tétrahydrothiophène (THT). Pour le dosage de ce seul constituant, voir l'annexe.

Elle ne s'applique pas au dosage de l'oxysulfure de carbone.

Dans ses conditions normales d'application, elle permet le dosage de chaque composé dans une plage de concentration comprise entre 0,1 et 100 mg (concentration exprimée en milligrammes de soufre) par mètre cube de gaz à pression et température normales.

Le détecteur employé est insensible aux constituants majeurs des gaz naturels.

NOTES

1 Les conditions chromatographiques décrites permettent de doser le sulfure d'hydrogène et le méthylmercaptan si le rapport de la concentration du premier à celle du second est inférieur à 10. Il en est de même pour deux thiols élués successivement. On peut améliorer la résolution de la colonne chromatographique pour accroître ce rapport.

2 La méthode permet également le dosage

- des mêmes composés sulfurés dans l'air. Il y aura lieu cependant, si l'on envisage cette application, de tenir compte des interférences éventuelles avec les gaz ou les vapeurs, détectables par la cellule électrochimique, qui pourraient polluer l'atmosphère examinée;
- des sulfures et disulfures organiques; toutefois, les conditions de l'analyse sont différentes et ne sont pas traitées dans la présente Norme internationale.

3 Voir la bibliographie relative à la méthode décrite dans la présente Norme internationale.

2 Appareillage

L'appareil fonctionne à la température ambiante (voir 3.4.2) et se compose essentiellement de quatre parties.

2.1 Dispositif d'introduction de l'échantillon

Pour éviter les phénomènes d'adsorption et de désorption, on doit limiter, pour l'ensemble des organes de ce dispositif, l'emploi des métaux.

2.1.1 Type manuel

L'échantillon est prélevé dans une seringue à gaz et injecté immédiatement au travers d'un septum de PTFE en tête de la colonne.

2.1.2 Type automatique

Un programmeur commande les vannes de la ligne d'introduction du gaz à analyser. Les parties non métalliques de l'injecteur sont en polyamide (boucle) ou en PTFE (sièges des électrovannes).

2.2 Colonne

2.2.1 Tube

Matériau : verre
Diamètre intérieur : 4 mm
Longueur : 40 cm

2.2.2 Remplissage

2.2.2.1 Support

Nature : Chromosorb W
Granulométrie : 150 à 180 µm (80 à 100 mesh série Tyler)

2.2.2.2 Phase stationnaire

Sur les deux premiers tiers de la longueur : silicone DC 200
40 g pour 100 g de support.

Sur le dernier tiers de la longueur : phtalate de dinonyl 40 g pour 100 g de support.

2.3 Détecteur électrochimique (voir la figure)

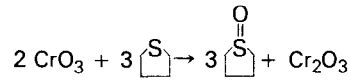
Il est constitué par un récipient en verre ou en polyméthacrylate de méthyle. Les électrodes, deux toiles de platine (diamètre 35 mm, 3 600 mailles par cm²), sont soudées à 30 mm l'une de l'autre dans un tube en verre borosilicaté et reliées séparément à l'amplificateur ou à l'enregistreur par un fil de platine.

L'électrolyte, solution à 10 % d'oxyde chromique dans l'eau distillée, est contenu dans un récipient où plonge le tube supportant les électrodes de façon qu'à l'intérieur du tube, il soit retenu par capillarité au niveau de la grille supérieure, son niveau dans le réservoir étant à peu près au milieu de la distance séparant les deux grilles.

Le flux gazeux sortant de la colonne de chromatographie arrive par un tube en verre de 2 mm de diamètre intérieur, à 5 mm au-dessus du centre de la grille supérieure.

Au moment de l'élution d'un composé soufré, une réaction d'oxydoréduction se produit sur l'électrode de surface, créant une différence de potentiel entre les deux électrodes, à l'origine du courant que l'on observe dans un circuit de mesure de faible

résistance. Par exemple, le thiacyclopentane est oxydé en tétraméthylène sulfoxyde selon la réaction :



2.4 Enregistreur

Type : potentiométrique
Sensibilité : 1 mV, pleine échelle
Temps de réponse : de l'ordre de 1 s

NOTE — Si le détecteur est muni d'un amplificateur, on pourra utiliser un enregistreur de 1 V pleine échelle.

Il est possible d'utiliser différents dispositifs d'acquisition de données et de traitement des informations :

- intégrateur et imprimante;
- intégrateur-calculateur et imprimante;
- intégrateur et calculateur programmable.

Ces deux derniers présentent l'avantage de permettre à la fois l'identification et le dosage des composés soufrés.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

3 Mode opératoire

ISO 6326-2:1981

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sis/4065754b-4b8c-40ab-b89-ad1838c08886/iso-6326-2-1981>

3.1 Préparation de l'appareillage

3.1.1 Gaz vecteur

Nature : azote
Pression : environ 2 bar
Débit : 100 ml/min à 20 °C

3.1.2 Vérification de l'absence de fuite

3.1.3 Vérification du niveau de l'électrolyte

3.1.4 Réglage du zéro de l'enregistreur

3.1.5 En mode de fonctionnement automatique

Régler les débits du gaz à analyser et du mélange gazeux pour étalonnage à 150 ml/min pour le balayage de la boucle d'injection.

3.2 Analyse

Injecter 20 ml d'échantillon, quel que soit le dispositif d'introduction utilisé.

Il s'agit d'un volume maximal qui peut être réduit dans le cas où la concentration en composés soufrés est élevée. Dans sa version automatique, le cycle d'analyse, comportant les phases d'injection et d'élution, dure 1 h.

3.3 Exploitation du chromatogramme

3.3.1 Analyse qualitative

Ordre et temps d'éluion des constituants, à 20 °C pour un débit de 100 ml/min :

sulfure d'hydrogène (en mode manuel seulement)	30 s
méthane thiol	60 s
éthane thiol	80 s
propane thiol-2	160 s
méthyl-2 propane thiol-2	240 s
propane thiol-1	290 s
butane thiol-2	560 s
thiacyclopentane	2 100 s

Durée de l'analyse : 45 min

NOTE — Pour réduire le temps total d'analyse, on peut utiliser la colonne décrite en annexe pour le thiacyclopentane, en parallèle avec la colonne décrite en 2.2.

On peut également accélérer la sortie du thiacyclopentane soit par une augmentation de débit du gaz vecteur après éluion du butane thiol-2, en passant de 100 à 500 ml/min par un dispositif automatique, soit en n'utilisant plus qu'environ le premier tiers de la colonne décrite en 2.2 pour l'éluion du thiacyclopentane grâce à une vanne de commutation de colonne placée à cette distance. Dans ces deux derniers cas, le temps total d'analyse est ramené à 15 min tout en conservant une injection unique.

3.3.2 Analyse quantitative

3.3.2.1 Étalonnage

Effectuer un étalonnage externe.

Les caractéristiques physiques et chimiques des composés analysés étant très différentes, il y a lieu d'envisager plusieurs types de mélanges pour étalonnage :

- Mélanges gazeux pour étalonnage préparés par une variante de la méthode manométrique¹⁾. Il est facile de préparer un mélange sous pression pour étalonnage dans lequel le constituant est le thiacyclopentane et le gaz de complément, l'azote. Un tel mélange, conservé dans une bouteille en alliage léger, reste stable.
- Mélanges gazeux pour étalonnage préparés par la méthode de perméation²⁾ mesurée dans un flux gazeux de débit connu. C'est une technique préconisée pour préparer des mélanges pour étalonnage de constituants tels que le sulfure d'hydrogène et le méthane thiol.
- Mélanges liquides pour étalonnage. C'est le cas de l'éthane thiol, de ses homologues supérieurs et du thiacyclopentane. Les mélanges de ces produits dans le cyclohexane sont stables. Il faut cependant les conserver au réfrigérateur si l'on veut les utiliser pendant une longue période.

d) Mélange pour étalonnage injecté en différé. En mode de fonctionnement automatique avec un intégrateur-calculateur, il est intéressant d'injecter un mélange pour étalonnage, ne contenant qu'un seul constituant, à un moment du cycle tel que son éluion se fasse en dehors de celle des constituants du gaz à analyser; la connaissance des coefficients de proportionnalité relatifs par rapport à ce composé permet d'accéder à la concentration des composés soufrés du gaz analysé. Le constituant de ce mélange pour étalonnage préparé par la méthode manométrique peut être l'un des composés à analyser (thiacyclopentane) ou une substance différente (sulfure de méthyl éthyle).

3.3.2.2 Calcul des concentrations

Utiliser la formule suivante :

$$x_i = E_i \frac{A_i}{A_E}$$

où

x_i est la teneur en substance i dans l'échantillon;

E_i est la teneur en composé i dans le mélange pour étalonnage;

A_i est la mesure du pic i sur le chromatogramme de l'échantillon;

A_E est la mesure du pic i sur le chromatogramme du mélange pour étalonnage.

ISO 6326-2:1981
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b535db-ab8e-40cb-af2-ad1838c08886/iso-6326-2-1981>

3.4 Précautions à prendre pour obtenir des résultats quantitatifs convenables

3.4.1 Échantillonnage

Afin de limiter au minimum les phénomènes d'adsorption au niveau de la ligne de transfert, l'échantillonnage doit satisfaire aux conditions suivantes :

- Le gaz à analyser doit être prélevé dans un circuit relié directement au circuit principal : la prise d'un échantillon dans une capacité conduirait à des résultats erronés.
- Les seuls matériaux utilisables pour réaliser la ligne de transfert sont le PTFE et le polyamide; toutefois, si le débit de gaz analysé est important, on peut employer l'acier inoxydable. Il faut en particulier proscrire le cuivre et ses alliages ainsi que les détendeurs comportant des parties en élastomères.
- L'analyse ne sera représentative que si le gaz est prélevé dans une canalisation où le débit du gaz est suffisamment élevé.
- Lorsqu'on analyse consécutivement des gaz à teneur en composés soufrés très différente, on prendra soin de balayer la ligne jusqu'à stabilisation des résultats.

1) Voir ISO 6146, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthode par voie manométrique*.

2) Voir ISO 6349, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthode par perméation*.

3.4.2 Détecteur

Le détecteur est sensible aux variations brutales de températures; il doit donc être placé dans une ambiance où règne une température constante, ou mieux en atmosphère régulée en température.

La réponse du détecteur, en fonction de la concentration, n'est pas rigoureusement linéaire; on utilisera donc un mélange pour étalonnage dans lequel la concentration de chaque constituant sera voisine de celle du même produit dans le gaz naturel examiné. Cela limite évidemment l'application en automatique sur un gaz présentant de larges fluctuations de composition.

3.5 Précautions de manipulation

Tous les produits soufrés présentent un degré de toxicité assez important. Leur odeur, même à très faible teneur, est particulièrement désagréable. On doit donc respecter les prescriptions de sécurité pour la manipulation des échantillons et pour la préparation des mélanges de gaz pour étalonnage. Il faut également veiller à l'étanchéité de la ligne.

4 Précision

La répétabilité de la méthode est meilleure que 5 %.

La méthode permet d'accéder à la connaissance de la concentration de chaque composé avec une précision de l'ordre de 10 %.

5 Procès-verbal d'analyse

Le procès-verbal d'analyse doit contenir les informations suivantes :

a) Conditions d'échantillonnage :

pression;
température;
date.

b) Résultats de l'analyse :

concentrations, exprimées en milligrammes de soufre par mètre cube de gaz (dans les conditions normales de température et de pression).

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6326-2:1981
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bfa535db-ab8e-40cb-afe2-ad1838e08886/iso-6326-2-1981>

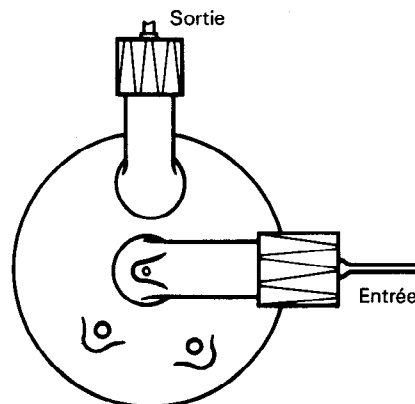
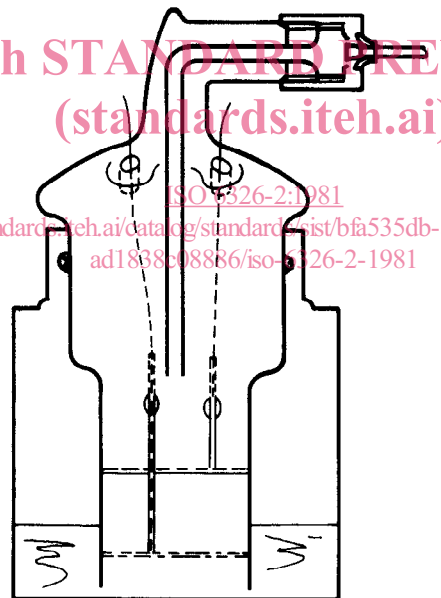


Figure — Détecteur électrochimique

Annexe

Dosage du thiacyclopentane seul

Si l'on ne veut doser que le thiacyclopentane, on a intérêt à abaisser son temps de rétention à environ 300 s, afin d'accroître la cadence des analyses.

Pour un dosage occasionnel, on peut augmenter le débit du gaz vecteur (500 ml/min).

Pour un dosage continu, il est préférable de changer le remplissage de la colonne. Utiliser 40 cm de colonne remplie du même support imprégné de silicone DC 200 à 20 g pour 100 g de support.

Bibliographie

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

- [1] ARCIS, A., et CHARRON, M. *Compte rendu du 92^{ème} Congrès de l'Industrie du Gaz*, 1975, 300.
 - [2] BARDET, R. *Compte rendu du 85^{ème} Congrès de l'Industrie du Gaz*, 1968, 285.
 - [3] BERTON, A. *Chimie analytique*, 1959, 41, 357. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bfa535db-ab8e-40cb-afe2-ad1838c08886/iso-6326-2-1981>
 - [4] BERTON, A. *Chimie analytique*, 1963, 45, 385.
 - [5] CHARRON, M., BARDET, R., TRUFFIER, F. *Compte rendu du 89^{ème} Congrès de l'Industrie du Gaz*, 1972, 409.
 - [6] LESTIENNE, A. *Chimie Analytique*, 1962, 44, 337.
-

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6326-2:1981

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bfa535db-ab8e-40cb-afe2-ad1838c08886/iso-6326-2-1981>