

NORME INTERNATIONALE

ISO
6326-3

Première édition
1989-07-01

Gaz naturel — Détermination des composés soufrés —

Partie 3 :

Détermination du sulfure d'hydrogène, des thiols et
du sulfure de carbone par potentiométrie

*Natural gas — Determination of sulfur compounds —
Part 3 : Determination of hydrogen sulfide, mercaptan sulfur and carbonyl sulfide
sulfur by potentiometry*



Numéro de référence
ISO 6326-3 : 1989 (F)

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les 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. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 6326-3 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f2c67f04-9a53-4600-b20d-94f6c13db1a0/iso-6326-3-1989>

L'ISO 6326 comprendra les parties suivantes, présentées sous le titre général *Gaz naturel* — *Détermination des composés soufrés*:

- *Partie 1: Introduction générale*
- *Partie 2: Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur électrochimique pour la détermination des composés soufrés odorants*
- *Partie 3: Détermination du sulfure d'hydrogène, des thiols et du sulfure de carbone par potentiométrie*
- *Partie 4: Détermination des composés soufrés individuels par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à spectrométrie de flamme*
- *Partie 5: Méthode de combustion Lingener*

© ISO 1989

Droits de reproduction réservés. Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Introduction

La normalisation de plusieurs méthodes pour la détermination des composés soufrés dans le gaz naturel est nécessaire, compte tenu de la diversité de ces composés [sulfure d'hydrogène, sulfure de carbone (oxysulfure de carbone), thiols (mercaptans), tétrahydrothiophène (THT), 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, l'ISO 6326 a été élaborée en plusieurs parties.

L'ISO 6326-1 présente une rapide comparaison des méthodes normalisées et fournit donc les éléments de choix de la méthode.

Les autres parties de l'ISO 6326, dont la présente partie, décrivent en détail les différentes méthodes d'analyse normalisées.

La détermination du soufre total est prescrite dans l'ISO 4260 : 1987, *Produits pétroliers et hydrocarbures — Dosage du soufre — Méthode de combustion Wickbold*.
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2c67404-9a55-4000-b20d-94f6c13db1a0/iso-6326-3-1989>

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6326-3:1989

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f2c67f04-9a53-4600-b20d-94f6c13db1a0/iso-6326-3-1989>

Gaz naturel — Détermination des composés soufrés —

Partie 3 :

Détermination du sulfure d'hydrogène, des thiols et du sulfure de carbonyle par potentiométrie

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 6326 prescrit une méthode potentiométrique pour la détermination du sulfure d'hydrogène, des thiols et du sulfure de carbonyle dans le gaz naturel, dans une plage de concentrations supérieures ou égales à 1 mg/m^3 . Le gaz doit être exempt de poussière, de fumées, d'oxygène, de cyanure d'hydrogène et de sulfure de carbone. Le rapport sulfure d'hydrogène/thiols ainsi que le rapport thiols/sulfure d'hydrogène ne doivent pas dépasser 50 : 1.

La méthode n'est pas recommandée pour les gaz contenant plus d'environ 1,5 % (V/V) de dioxyde de carbone.

NOTE — Dans toutes les parties de l'ISO 6326, 1 m^3 de gaz est exprimé pour les conditions normales (0 °C; 101,325 kPa).

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 6326. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente partie de l'ISO 6326 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 385-1 : 1984, *Verrerie de laboratoire — Burettes — Partie 1: Spécifications générales.*

ISO 648 : 1977, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un trait.*

ISO 1042 : 1983, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait.*

3 Principe

Le sulfure d'hydrogène et les thiols sont absorbés dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à 35 % (m/m) et le sulfure de carbonyle est absorbé dans une solution éthanolique de monoéthanolamine à 5 % (m/m). Les solutions sont titrées par potentiométrie en utilisant des solutions de nitrate d'argent et un système d'électrodes argent/sulfure d'argent pour indiquer le point final.

4 Réactifs et produits

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

4.1 Hydroxyde de potassium, solution.

Dissoudre 35 g d'hydroxyde de potassium (KOH) dans 65 g d'eau.

NOTE — Pour éviter les interférences dues aux ions métalliques lourds, un mélange d'acides polyaminoacétiques est ajouté à la solution absorbante, à raison de 0,5 g par 50 ml de solution, pour inhiber ces ions.

Ce mélange est constitué de quantités égales de

sel pentasodique de l'acide pentaacétique de la diéthylènetriamine (Na_5DTPA);

sel trisodique de l'acide triacétique de la *N*-hydroxyéthylènediamine (Na_3HEDTA);

sel de sodium de la *N,N*-di(hydroxy-2 éthylglycine) (NaDHEG);

sel tétrasodique de l'acide tétraacétique de l'éthylènediamine (Na_4EDTA).

4.2 Monoéthanolamine, solution.

Dissoudre 5 g de monoéthanolamine (C_2H_7ON) dans 95 g d'éthanol.

4.3 Azote, de pureté supérieure à 99,95 %, exempt d'oxygène, sous pression.

4.4 Nitrate d'argent, solution titrée, $c(AgNO_3) \approx 0,01 \text{ mol/l}$.

Pour la préparation de la solution de nitrate d'argent, utiliser de l'eau distillée bouillie refroidie à 20 °C sous barbotage d'azote (4.3), pour éliminer toute trace d'oxygène.

Dissoudre environ 1,7 g de nitrate d'argent dans 200 ml d'eau dans la fiole jaugée à un trait de 1 000 ml (5.6) et compléter au volume avec de l'eau. Titrer la solution à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique [$c(HCl) = 0,01 \text{ mol/l}$].

4.5 Ammoniaque, solution ($\rho_{20^\circ C} = 0,90 \text{ g/ml}$).

4.6 Solution électrolytique.

Mélanger 1 000 ml de méthanol et 25 ml de la solution d'ammoniaque (4.5).

4.7 Ouate, pour éliminer la poussière.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Appareillage d'essai (voir figure 1), composé de trois flacons laveurs (absorbants rapides de toute conception appropriée), diamètre maximal de pores 90 μm à 150 μm ; d'un flacon laveur pour l'élimination des poussières le cas échéant; d'un compteur à gaz par voie humide de 0,1 litre de tolérance, équipé d'un thermomètre et d'un manomètre à eau. Le thermomètre doit avoir une plage de mesure de 0 °C à au moins 30 °C. L'intervalle de graduation doit être d'au moins 0,5 °C.

Les raccords entre les trois flacons laveurs doivent être faits verre à verre et au moyen de tubes en fluoroélastomère.

NOTE — Pour de faibles teneurs en composés soufrés, des raccords d'assemblage et des robinets d'arrêt munis de bouchons en polytétrafluoroéthylène au lieu de robinets de retenue à vis sont recommandés.

5.2 Pipette à un trait, de 10 ml de capacité, conforme à l'ISO 648.

5.3 Microburette, de 10 ml de capacité, conforme à l'ISO 385-1.

5.4 Bécher, de 300 ml de capacité.

5.5 Éprouvette graduée, de 50 ml de capacité.

5.6 Fiole jaugée à un trait, de 1 000 ml de capacité, conforme à l'ISO 1042.

5.7 Voltmètre, de valeur ohmique élevée, plage 1 000 mV, précision supérieure à $\pm 5 \text{ mV}$ (un titrimètre automatique peut être utilisé, à condition de répondre aux mêmes prescriptions).

5.8 Électrode de mesurage : argent/sulfure d'argent.

NOTE — Des électrodes sélectives argent/sulfure d'argent à membrane de cristal sont disponibles sur le marché et permettent un titrage plus rapide et plus précis pour de faibles teneurs en soufre. Si ce type d'électrode n'est pas disponible, une électrode conventionnelle argent/sulfure d'argent peut être préparée conformément à la procédure suivante.

Préparer une solution de sulfure de sodium et d'hydroxyde de sodium en dissolvant 1,2 g de sulfure de sodium nonahydraté ($Na_2S \cdot 9H_2O$) et 40 g d'hydroxyde de sodium dans 1 litre d'eau.

Nettoyer l'argent de l'électrode à l'aide de papier abrasif à grain fin et plonger l'électrode dans 100 ml de la solution de sulfure de sodium et d'hydroxyde de sodium, agiter la solution et ajouter 10 ml de la solution de nitrate d'argent (4.4) sur une période de 10 min à 15 min. Retirer l'électrode de la solution, la laver à l'eau et l'essuyer légèrement avec un chiffon propre. Il est bon que le revêtement puisse durer plusieurs semaines.

Avant son utilisation, mouiller l'électrode pendant au moins 5 min dans 100 ml de la solution électrolytique (4.6), après y avoir ajouté 0,5 ml de la solution de nitrate d'argent (4.4). Conserver l'électrode dans cette solution.

5.9 Électrode de référence : argent/chlorure d'argent.

5.10 Agitateur électrique.

ISO 6326-3:1989

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2c675d1-9a53-4600-b20d-94f6c13db1a0/iso-6326-3-1989>

6 Échantillonnage

L'échantillonnage en ligne est recommandé. Dans le cas où l'échantillonnage indirect est indispensable, utiliser l'échantillonnage en bouteille conformément à l'article 3 de l'ISO 6326-1 : 1989.

7 Mode opératoire

7.1 Opérations préliminaires

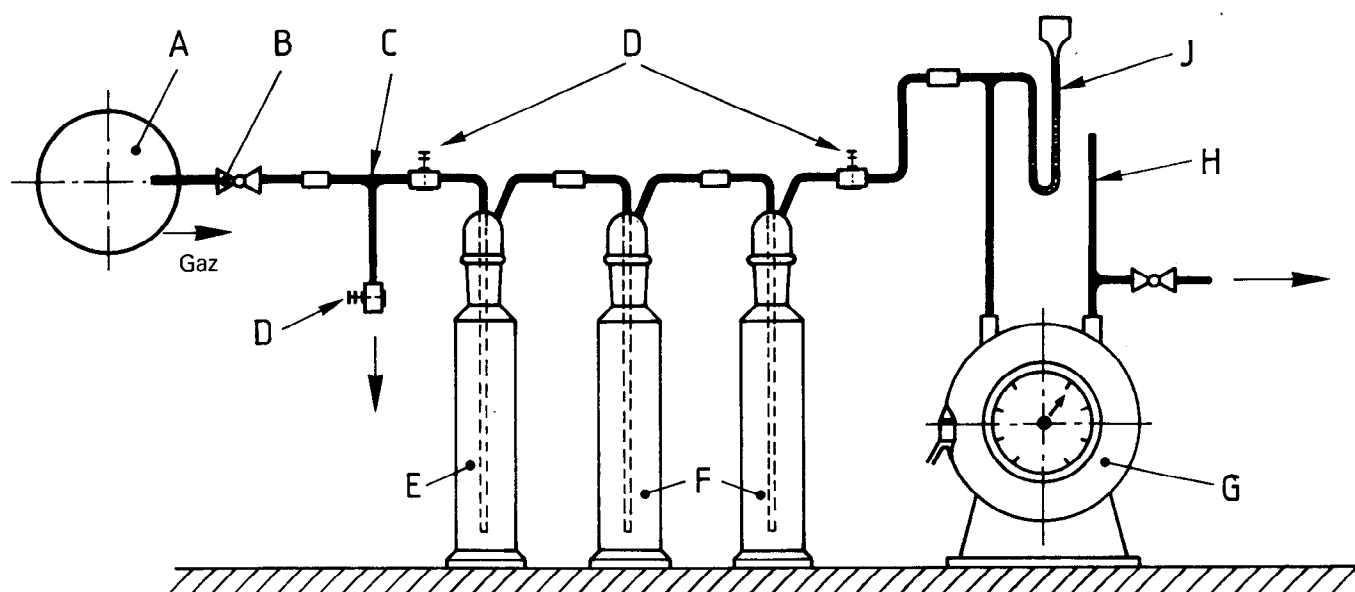
Monter les absorbants en série, comme indiqué à la figure 1.

Mettre 50 ml de la solution d'hydroxyde de potassium (4.1) dans un flacon laveur (E), et 50 ml de la solution de monoéthanolamine (4.2) dans chacun des deux flacons laveurs (F). Pour éliminer l'oxygène dissous dans les solutions absorbantes, purger l'ensemble avec de l'azote (4.3) durant 5 min à 10 min, à un débit de 1 l/min à 2 l/min.

Transférer les flacons laveurs hermétiquement fermés par des robinets de retenue à vis (D) au point d'échantillonnage et monter l'appareillage d'essai comme indiqué à la figure 1. En cas de besoin, intercaler un autre flacon laveur, rempli de ouate (4.7), entre le robinet (B) et le raccord en T (C) pour retenir les particules solides.

7.2 Absorption (voir figure 1)

Nettoyer la ligne d'échantillonnage et le raccord en T (C) par un courant de gaz. Ouvrir les robinets de retenue à vis (D) à



- | | | | |
|---|--|---|--|
| A | Conduite de gaz | F | Flacons laveurs pour solution d'éthanolamine |
| B | Vanne de prélèvement | G | Compteur à gaz |
| C | Raccord en T | H | Thermomètre |
| D | Robinet de retenue | J | Manomètre à eau |
| E | Flacon laveur pour solution d'hydroxyde de potassium | | |

ISO 6326-3:1989

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f2c67f04-9a53-4600-b20d-948c15db1a0/iso-6326-3-1989>

Figure 1 — Appareillage d'essai

l'entrée et à la sortie des flacons laveurs (E et F) et noter la valeur initiale lue sur le compteur à gaz (G). Le gaz traverse les solutions absorbantes à un débit de $120 \text{ l/h} \pm 20 \text{ l/h}$. Noter la température et la pression du gaz, ainsi que la pression atmosphérique, pendant l'absorption. La quantité de gaz est fonction de la teneur en composés soufrés; 100 litres à 200 litres sont suffisants dans la plupart des cas.

Fermer la vanne d'échantillonnage (B) et lire le volume de gaz qui a traversé les solutions sur le compteur à gaz (G). Par l'extrémité libre du raccord en T (C), envoyer 10 litres d'azote (4.3) dans les flacons laveurs pour faire passer le sulfure de carbone de la solution d'hydroxyde de potassium dans la solution de monoéthanolamine. Fermer hermétiquement les flacons laveurs (E et F) et effectuer immédiatement le titrage des solutions ayant absorbé les composés soufrés.

7.3 Titrage potentiométrique

7.3.1 Détermination du sulfure d'hydrogène et des thiols

Balayer le bécher de 300 ml (5.4) avec un courant d'azote (4.3). Transvaser quantitativement le contenu du flacon laveur (E) dans le bécher et compléter approximativement à 200 ml avec de l'eau distillée bouillie refroidie à 20°C . Tout en maintenant le barbotage d'azote (4.3), ajouter 2 ml de la solution d'ammoniaque (4.5) à l'aide de la pipette (5.2).

ATTENTION — Après avoir commencé le titrage, ne pas ajouter d'ammoniaque en raison de la formation éventuelle de composés explosifs.

Pour obtenir une réponse rapide du voltmètre (5.7), il est nécessaire de diluer la solution absorbante.

Plonger les électrodes (5.8 et 5.9) dans le mélange. Commencer à purger à l'azote la surface du liquide et poursuivre cette purge pendant le titrage. Agiter la solution en utilisant l'agitateur électrique (5.10). Dès qu'une tension constante est atteinte (tension initiale), commencer le titrage. Cette condition est remplie lorsque la variation de tension est inférieure à 5 mV/min . Pour de fortes teneurs en composés soufrés, titrer de préférence une partie aliquote de la solution d'absorption diluée, en ajoutant un volume adéquat d'ammoniaque (4.5).

Effectuer le titrage en utilisant la solution titrée de nitrate d'argent (4.4) et commencer avec des portions de 0,5 ml. Pendant toute l'opération de titrage, l'extrémité de la microburette (5.3) doit être plongée d'environ 20 mm dans la solution. Mesurer la tension après chaque addition de 0,5 ml de solution de nitrate d'argent, l'opération de titrage étant reprise après atteinte d'une tension constante. L'établissement de cette tension constante peut demander de 5 min à 10 min.

Si, après chaque addition de solution de nitrate d'argent, la tension varie de plus de 10 mV, réduire la quantité de solution ajou-

tée de 0,5 ml à 0,1 ml, puis de 0,1 ml à 0,05 ml. Poursuivre le titrage jusqu'à ce que la variation de tension soit inférieure à 5 mV par 0,1 ml de solution et que la tension soit supérieure à + 200 mV. Noter alors les valeurs lues pour la tension et sur la microburette.

NOTE — La tension est fonction de l'assemblage des électrodes. Les valeurs données sont à considérer à titre d'information.

7.3.2 Détermination du sulfure de carbonyle

Transvaser quantitativement dans le bécher (5.4) les solutions absorbantes contenues dans les flacons laveurs (F) et ajouter 50 ml de la solution électrolytique (4.6). Procéder au titrage comme indiqué en 7.3.1. La tension initiale peut être de - 350 mV. Le titrage doit être poursuivi jusqu'à l'obtention d'une tension finale de + 100 mV. Étant donné que les tensions intermédiaires sont atteintes très lentement, plusieurs minutes seront nécessaires, en particulier en fin de titrage, après chaque addition de solution de nitrate d'argent (4.4).

NOTE — La tension est fonction de l'assemblage des électrodes. Les valeurs données sont à considérer à titre d'information.

ATTENTION — Pour éviter les accidents dus à la formation de fulminate d'argent très explosif, la solution doit être jetée dès que le titrage est terminé.

7.3.3 Représentation graphique des courbes de titrage

Dans un repère de coordonnées, porter les tensions mesurées en fonction des volumes de solution titrée de nitrate d'argent utilisés. Déterminer les points finaux de sulfure d'hydrogène (environ - 320 mV) et des thiols (environ + 100 mV) sur la courbe de titrage obtenue conformément à 7.3.1 et noter le volume correspondant de solution de nitrate d'argent utilisé. Les tensions peuvent varier en fonction des instruments.

Un exemple type de courbe de titrage est représenté à la figure 2.

Un titrage effectué conformément à 7.3.2 donnera une courbe similaire, avec un seul point final.

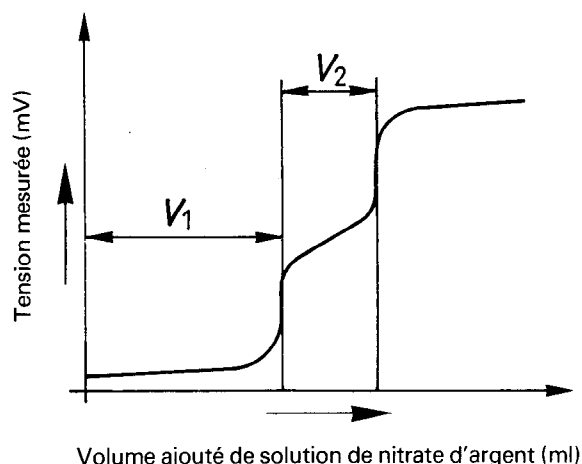


Figure 2 — Exemple d'une courbe de titrage selon 7.3.3

8 Expression des résultats

8.1 Mode de calcul

La teneur en sulfure d'hydrogène $\varrho(\text{H}_2\text{S})$, exprimée en milligrammes par mètre cube, est donnée par la formule

$$\varrho(\text{H}_2\text{S}) = \frac{17 c V_1}{V_n}$$

La teneur en thiols $\varrho(\text{S-RSH})$, exprimée en milligrammes par mètre cube, est donnée par la formule

$$\varrho(\text{S-RSH}) = \frac{32 c V_2}{V_n}$$

La teneur en sulfure de carbonyle $\varrho(\text{S-COS})$, exprimée en milligrammes par mètre cube, est donnée par la formule

$$\varrho(\text{S-COS}) = \frac{16 c V_3}{V_n}$$

où

c est la concentration réelle, exprimée en moles de AgNO_3 par litre, de la solution de nitrate d'argent (4.4) utilisée [$c(\text{AgNO}_3) \approx 0,01 \text{ mol/l}$];

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution titrée de nitrate d'argent (4.4) ajouté jusqu'au premier point d'inflexion de la courbe de titrage (correspondant à la teneur en sulfure d'hydrogène) (voir figure 2);

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution titrée de nitrate d'argent (4.4) ajouté entre le premier et le deuxième point d'inflexion de la courbe de titrage (correspondant à la teneur en thiols) (voir figure 2);

V_3 est le volume, en millilitres, de la solution titrée de nitrate d'argent (4.4) ajouté jusqu'au point final du titrage (correspondant à la teneur en sulfure de carbonyle), conformément à 7.3.2;

V_n est le volume total, en mètres cubes, de gaz sec analysé, aux conditions normales ambiantes :

$$V_n = \frac{V T_n (p_{\text{amb}} + p_e - p_D)}{p_n T}$$

V est le volume, en mètres cubes, de l'échantillon de gaz mesuré conformément à 7.2 à la température T (kelvins) et la pression p (kilopascals) :

$$p = p_{\text{amb}} + p_e - p_D$$

T_n est la température thermodynamique, en kelvins, aux conditions normales ambiantes (273,15 K);

T est la température thermodynamique, en kelvins, de l'échantillon de gaz;

p_n est la pression, en kilopascals, aux conditions normales ambiantes (101,325 kPa);

p_{amb} est la pression atmosphérique, en kilopascals, mesurée pendant l'échantillonnage du gaz;

p_e est la pression excédentaire, en kilopascals, mesurée à l'aide du manomètre à eau pendant l'échantillonnage du gaz;

p_D est la pression partielle de vapeur d'eau, en kilopascals, dans le compteur à gaz à T (kelvins).

Arrondir les résultats à 0,1 mg/m³ près.

8.2 Fidélité

D'après l'examen statistique de résultats d'essais interlaboratoires, la fidélité de la méthode est la suivante.

8.2.1 Répétabilité

La méthode d'essai étant normalement et correctement appliquée, la différence entre deux résultats obtenus par le même opérateur, utilisant le même appareillage dans des conditions opératoires constantes, avec un échantillon de gaz identique, ne devrait, à long terme, dépasser les valeurs indiquées dans le tableau 1 que dans un cas sur vingt.

8.2.2 Reproductibilité

La méthode d'essai étant normalement et correctement appliquée, la différence entre deux résultats isolés et indépendants, obtenus par des opérateurs différents travaillant dans des laboratoires différents sur des échantillons de gaz identiques, ne devrait, à long terme, dépasser les valeurs indiquées dans le tableau 1 que dans un cas sur vingt.

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes :

- référence à la présente partie de l'ISO 6326;
- tous détails nécessaires à l'identification de l'échantillon (par exemple type et identification du gaz d'essai, date du prélèvement);
- méthode d'échantillonnage utilisée;
- résultat et mode de calcul utilisé;
- tout détail relatif à toute dérogation par rapport au mode opératoire prescrit dans la présente partie de l'ISO 6326, ou toute circonstance susceptible d'avoir influencé le résultat.

iteh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Tableau 1 — Données de fidélité

Plage de concentrations mg/m ³	Répétabilité %	Reproductibilité %
$\rho(\text{H}_2\text{S})$: 1 à 10 $\rho(\text{S-RSH})$: 1 à 20	15	20
$\rho(\text{S-COS})$: 1 à 30	10	15