

193 188

Norme internationale



6569

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

Gaz naturel — Analyse rapide par chromatographie en phase gazeuse

Natural gas — Rapid analysis by gas chromatography

Première édition — 1981-12-15

À annuler
 Fait double emploi
 avec 1/ISO 6974
 et 1/ISO 6568
 JRE

CDU 665.612.3 : 543.544

Réf. n° : ISO 6569-1981 (F)

Descripteurs : analyse de gaz, gaz naturel, méthode chromatographique en phase gazeuse.

ISO 6569-1981 (F)

Prix basé sur 5 pages

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 6569 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*, et a été soumise aux comités membres en mai 1980.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	Égypte, Rép. arabe d'	Pologne
Allemagne, R.F.	Espagne	Roumanie
Australie	France	Tchécoslovaquie
Belgique	Mexique	URSS
Brésil	Pays-Bas	
Bulgarie	Philippines	

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

Inde
Royaume-Uni

Gaz naturel — Analyse rapide par chromatographie en phase gazeuse

0 Introduction

La présente Norme internationale décrit une méthode simple pour une analyse rapide du gaz naturel. La méthode nécessite un chromatographe isotherme couplé à un catharomètre. Le détecteur et l'électronique associée doivent avoir une réponse rapide; une constante de temps inférieure ou égale à 0,1 s est satisfaisante.

Cette méthode permet le dosage de l'azote, du dioxyde de carbone, des hydrocarbures comprenant jusqu'à quatre atomes de carbone (C_1 à C_4) et du sulfure d'hydrogène. Son domaine d'application vise principalement l'examen préliminaire d'échantillons pendant l'exploration et le contrôle avant traitement.

ISO 6568¹⁾ spécifie une autre méthode d'analyse simple permettant de doser l'azote, le dioxyde de carbone et les hydrocarbures comprenant jusqu'à 5 atomes de carbone (C_1 à C_5) dans le gaz naturel. D'autres méthodes plus détaillées pour l'analyse du gaz naturel feront l'objet de Normes internationales ultérieures.

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode pour l'analyse rapide d'un gaz naturel sec contenant moins de 1 % molaire d'hydrocarbures comprenant cinq atomes de carbone ou plus. Elle est applicable pour le dosage

- des hydrocarbures comprenant de un à quatre atomes de carbone;
- de l'azote;
- du dioxyde de carbone;
- du sulfure d'hydrogène.

La méthode ne fait pas de distinction entre l'oxygène et l'azote, de sorte que toute contamination des échantillons par l'air conduit à une valeur apparemment élevée de la teneur en azote.

La méthode est généralement applicable à des échantillons contenant les éléments et les composés spécifiés dans le tableau 1, dans les gammes indiquées.

Tableau 1

Élément ou composé	Gamme, % molaire
Azote (N_2)	1 à 20
Méthane (CH_4)	> 75
Dioxyde de carbone (CO_2)	0 à 3
Éthane (C_2H_6)	0,5 à 10
Propane (C_3H_8)	0,1 à 5
Butanes (C_4H_{10})	0,1 à 1
Hydrocarbures supérieurs	< 1 au total
Sulfure d'hydrogène (H_2S)	0,1 à 5

2 Références

ISO 6142, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes pondérales.*

ISO 6143, *Analyse des gaz — Détermination de la composition des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthode par comparaison.*

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

3 Produits

3.1 Gaz vecteur.

- Nature : hélium
- Pureté : > 99,9 %

3.2 Mélange de gaz pour étalonnage.

Les constituants du mélange doivent être de pureté supérieure à 99 % (voir 6.2.1), à l'exception du méthane qui doit être pur à 99,9 %.

1) ISO 6568, *Gaz naturel — Analyse simple par chromatographie en phase gazeuse.*

4 Appareillage

4.1 Chromatographe en phase gazeuse avec catharomètre, comprenant

4.1.1 Four de colonne, pouvant fonctionner à environ 120 °C. Réglage de température possible au moins à $\pm 0,2$ °C pendant l'analyse.

4.1.2 Régulateurs de pression ou de débit, pour donner des débits de gaz vecteur convenables.

4.1.3 Appareil d'injection.

- Type : vanne d'échantillonnage gazeux à boucle, capable d'injecter un échantillon de 0,5 ml.
- Matériau : acier inoxydable ou PTFE.

4.1.4 Colonne de chromatographe.

4.1.4.1 Tube

- Matériau : acier inoxydable TS 60, sans soudure, recuit et dégraissé
- Longueur : 3 m (voir note 2 relative à 4.1.4.2.1)
- Diamètres : diamètre intérieur 2 mm
diamètre extérieur 3,2 mm
- Forme : appropriée au chromatographe
- Rayon : approprié au chromatographe

4.1.4.2 Remplissage

4.1.4.2.1 Matériaux

- Nature :
 - Porapak T
 - Porapak Q (voir note 2)
- Granulométrie : 150 à 180 μm (100 à 80 mesh)

NOTES

1 Un traitement préliminaire la veille à 180 °C avec circulation de gaz vecteur donnera des lignes de base plus stables.

2 Si de la vapeur d'eau interfère avec le dosage des butanes, une section de colonne supplémentaire de 1 m de longueur, garnie de Porapak Q, peut être ajoutée à la colonne analytique. Cela entraînera l'élu-tion de l'eau entre le propane et l'*iso*-butane.

4.1.4.2.2 Méthode de remplissage

La sortie de la colonne est fermée par un disque fritté ou un bouchon en laine de verre. Un réservoir contenant un peu plus de support que nécessaire pour remplir la colonne est relié à

l'entrée et une pression de 400 kPa d'azote est appliquée au réservoir. Toute méthode de remplissage conduisant à un tassement régulier de la colonne peut être employée. Lorsque la colonne est pleine, fermer l'apport d'azote et laisser la pression diminuer par fuite normale avant de déconnecter le réservoir.

4.1.4.3 Fonctionnement

Lorsque le fonctionnement se fait dans les conditions recommandées, la séparation entre l'azote et le méthane doit être telle qu'elle donne un rapport hauteur de pic/vallée pour 3 % molaire d'azote (N_2) supérieur ou égal à 4 : 1.

4.2 Détecteur : catharomètre pouvant être chauffé séparément.

Si un amplificateur est utilisé, la constante de temps de l'ensemble ne doit pas être supérieure à 0,1 s.

4.3 Enregistreur potentiométrique.

- Sensibilité : appropriée au détecteur (habituellement 1 à 10 mV)
- Impédance : $> 2\ 000\ \Omega$
- Temps de réponse : inférieur ou égal à 0,5 s.

4.4 Intégrateur (s'il est utilisé), gamme 0 à 1 V, capable de rattraper la ligne de base et de mesurer les aires (surfaces) des pics sur une ligne de base inclinée.

5 Mode opératoire

5.1 Réglage de l'appareillage

5.1.1 Vanne d'injection

La vanne d'injection doit être à la température ambiante. S'il existe une zone d'injection chauffée séparément qui affecte la température de la première partie de la colonne, elle doit être réglée à 120 ± 10 °C.

5.1.2 Four et colonne

5.1.2.1 Régler la température du four isotherme à 120 ± 5 °C.

5.1.2.2 Fixer le débit de gaz vecteur à 35 ml/min. Cela implique une pression à l'entrée d'environ 400 kPa.

5.1.3 Détecteur

5.1.3.1 Régler la température à 150 ± 10 °C.

5.1.3.2 Régler le courant de pont ou la température du filament au réglage maximal recommandé par le fabricant dans les conditions de 5.1.3.1

5.1.4 Enregistreur

Régler la vitesse du papier à 1 cm/min au minimum.

5.1.5 Intégrateur

Régler l'intégrateur, s'il est utilisé, selon les instructions du fabricant. S'assurer que l'intégrateur reçoit le plus grand signal compatible avec sa gamme dynamique. Atténuer, si nécessaire, le signal reçu par l'enregistreur indépendamment de l'entrée sur l'intégrateur.

5.2 Étalonnage

5.2.1 Le mélange pour étalonnage devrait avoir une composition voisine de celle de l'échantillon; les constituants doivent avoir une concentration égale à celle dans l'échantillon, à 2 % près en valeur absolue ou à 50 % près en valeur relative, en choisissant la valeur la plus proche. Le mélange pour étalonnage doit être préparé selon l'une des méthodes spécifiées dans l'ISO 6142 (méthode gravimétrique), l'ISO 6143 (méthode par comparaison) ou l'ISO 6146 (méthode manométrique).

5.2.2 Pour éviter d'avoir à introduire du sulfure d'hydrogène dans le mélange de gaz pour étalonnage, mesurer H₂S en appliquant le facteur de réponse relatif au propane qui est de 1,3.

5.2.3 Injecter le mélange de gaz pour étalonnage (5.2.1), si possible immédiatement avant ou après chaque analyse. Lorsque les analyses sont effectuées de façon ininterrompue, injecter le mélange de gaz pour étalonnage au moins deux fois par jour : une fois le matin et une fois l'après-midi.

5.3 Détermination

5.3.1 Injecter l'échantillon à analyser, en s'assurant que l'on se trouve à la température ambiante et dans les bonnes conditions de pression dans la boucle avant l'injection. Injecter le mélange de gaz pour étalonnage approprié dans les mêmes conditions.

5.3.2 Atténuer le signal à l'enregistreur, de sorte que les constituants à mesurer aient des hauteurs de pics sur le chromatogramme compris entre 30 et 100 % de la pleine échelle, ou soient enregistrés avec la sensibilité maximale compatible avec une estimation précise de la ligne de base.

5.4 Examen du chromatogramme

NOTE — La figure représente un exemple de chromatogramme.

5.4.1 L'ordre d'éluion des constituants et les temps de rétention relatifs, par rapport au *n*-butane, à partir du moment de l'injection, sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2

Constituant	Temps de rétention relatif
Azote (N ₂)	0,06
Méthane (CH ₄)	0,07
Dioxyde de carbone (CO ₂)	0,12
Éthane (C ₂ H ₆)	0,14
Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	0,25
Propane (C ₃ H ₈)	0,35
<i>iso</i> -Butane (<i>i</i> -C ₄ H ₁₀)	0,83
<i>n</i> -Butane (<i>n</i> -C ₄ H ₁₀)	1,00

L'eau, s'il y en a, s'éluie entre l'*iso*-butane et le *n*-butane, mais peut être distinguée (voir note 2 relative à 4.1.4.2.1).

5.4.2 Mesurer les aires des pics dus aux constituants dans l'échantillon ou dans le mélange de gaz pour étalonnage. Lorsqu'un constituant a été mesuré à des atténuations différentes dans l'échantillon et le mélange de gaz pour étalonnage, convertir les mesures à la même atténuation.

6 Expression des résultats

6.1 Calculer la concentration de chaque constituant dans l'échantillon, qui est également présent dans le mélange de gaz pour étalonnage, par la formule

$$C_i = E_i \left(\frac{A_i}{A_E} \right)$$

où

C_i est la concentration de substance i dans l'échantillon;

E_i est la concentration de substance i dans le mélange de gaz pour étalonnage;

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

A_E est l'aire du pic i sur le chromatogramme du mélange de gaz pour étalonnage.

6.2 Calculer la concentration de sulfure d'hydrogène dans l'échantillon par la formule

$$C_{H_2S} = E_{C_3} \left(\frac{A_{H_2S}}{A_{C_3}} \right) K_F$$

où

C_{H_2S} est la concentration de sulfure d'hydrogène dans l'échantillon;

E_{C_3} est la concentration de propane dans le mélange de gaz pour étalonnage;

A_{H_2S} est l'aire du pic de sulfure d'hydrogène sur le chromatogramme de l'échantillon;

A_{C_3} est l'aire du pic du propane sur le chromatogramme du mélange de gaz pour étalonnage;

K_F est le facteur de réponse pour le sulfure d'hydrogène par rapport au propane.

6.3 La somme des concentrations obtenues doit être normalisée à 100 %, même si tous les constituants n'ont pas été analysés.

7 Fidélité

La répétabilité de la méthode, exprimée en écart-type relatif, est de l'ordre de 1 % pour le méthane, meilleure que 1 % pour les autres constituants avec des concentrations allant jusqu'à 1 % molaire, et comprise entre 3 et 10 % pour les constituants avec des concentrations inférieures à 1 % molaire.

La reproductibilité de la méthode n'est pas connue.

8 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

- a) référence de la présente Norme internationale;
- b) identification de l'échantillon;
- c) résultats;
- d) tous détails particuliers relevés au cours de l'analyse;
- e) toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale ou considérées comme facultatives.

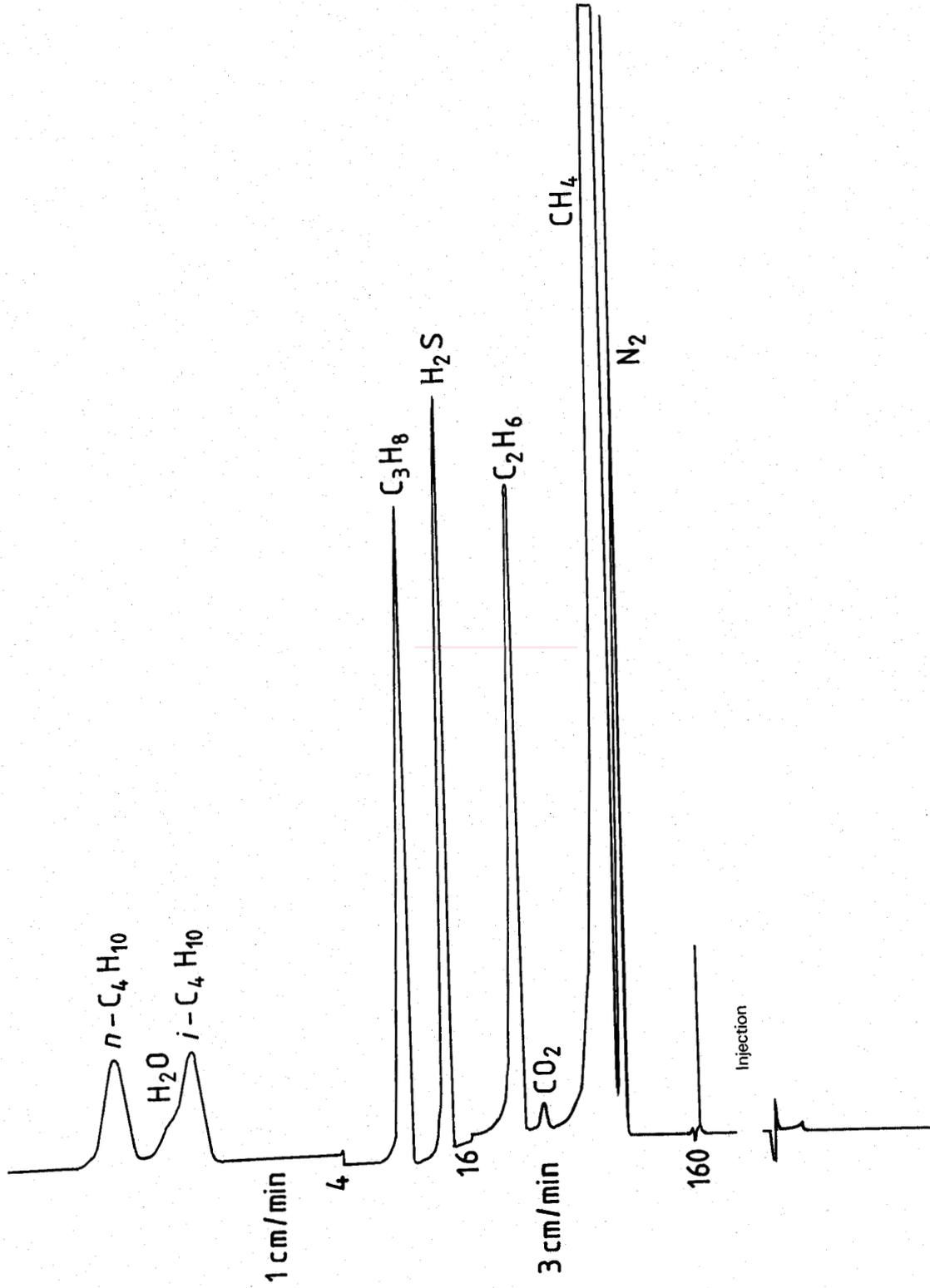


Figure — Exemple de chromatogramme