

193

Norme internationale



6974

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

Gaz naturel — Détermination de l'hydrogène, des gaz inertes et des hydrocarbures jusqu'en C₈ — Méthode par chromatographie en phase gazeuse

Natural gas — Determination of hydrogen, inert gases and hydrocarbons up to C₈ — Gas chromatographic method

Première édition — 1984-10-15

iteh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6974:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c4f8c631-920a-4c0b-b192-136253c06632/iso-6974-1984>

p.5

CDU 543.544 : 547.211/ .217.2 + 546.29

Réf. no : ISO 6974-1984 (F)

Descripteurs : gaz naturel, analyse de gaz, dosage, hydrogène, hélium, hydrocarbure, méthode chromatographique en phase gazeuse, analyse quantitative, appareil.

Prix basé sur 14 pages

ISO 6974-1984 (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 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.

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 6974 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*.

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

ISO 6974:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c4f8c631-920a-4c0b-b192-136253c06632/iso-6974-1984>

Gaz naturel — Détermination de l'hydrogène, des gaz inertes et des hydrocarbures jusqu'en C₈ — Méthode par chromatographie en phase gazeuse

0 Introduction

La présente Norme internationale décrit une méthode fidèle et précise d'analyse du gaz naturel.

La méthode implique l'emploi de deux colonnes placées dans un ou deux chromatographes. Les constituants de l'éluant de la première colonne passent par un détecteur à conductibilité thermique (TCD). Les constituants de l'éluant de la seconde colonne passent par un TCD et un détecteur à ionisation de flamme (FID) placés en série.

NOTE — Si les deux colonnes sont placées dans un seul chromatographe, la procédure décrite dans le chapitre A.6 doit être suivie.

Les détecteurs ainsi que le matériel électronique qui leur est associé doivent avoir un temps de réponse court. Il est souhaitable que la constante de temps ne soit pas supérieure à 0,1 s.

La méthode permet de doser l'hélium, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le dioxyde de carbone et les hydrocarbures de C₁ jusqu'en C₈.

Si seule la teneur en hydrocarbures jusqu'en C₄ ou C₅ est exigée, on peut se référer soit à l'ISO 6568 qui décrit une méthode simple (jusqu'en C₅) d'analyse du gaz naturel sec par chromatographie en phase gazeuse, soit à l'ISO 6569 qui décrit une méthode d'évaluation rapide (jusqu'en C₄) du gaz naturel par chromatographie en phase gazeuse.

Pour l'analyse des échantillons de gaz naturel du butane (C₄) jusqu'à l'hexadécane (C₁₆), voir ISO 6975.

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode d'analyse quantitative des constituants suivants du gaz naturel :

- l'hélium;
- l'hydrogène;

- l'oxygène;
- l'azote;
- le dioxyde de carbone;
- les hydrocarbures de C₁ jusqu'en C₈.

L'échantillon de gaz ne doit pas contenir de condensats d'hydrocarbures et/ou d'eau.

2 Références

ISO 683/13, *Aciers pour traitement thermique, aciers alliés et aciers pour décolletage — Partie 13 : Aciers corroyés inoxydables*.¹⁾

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

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

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

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

ISO 6569, *Gaz naturel — Analyse rapide par chromatographie en phase gazeuse*.

ISO 6975, *Gaz naturel — Détermination des hydrocarbures du butane (C₄) jusqu'à l'hexadécane (C₁₆) — Méthode par chromatographie en phase gazeuse*.²⁾

3 Principe

La séparation des constituants du gaz naturel est obtenue à l'aide de deux colonnes chromatographiques. Une colonne de tamis moléculaire 13 X³⁾ avec un TCD est utilisée pour la séparation et la détection de l'hélium, de l'hydrogène, de l'oxygène

1) Actuellement au stade de projet. (Révision de l'ISO 683/13-1974.)

2) Actuellement au stade de projet.

3) 13 X et Porapak R sont des marques de produits disponibles dans le commerce. Actuellement, on ne connaît aucun autre produit destiné à cette fin disponible dans le commerce. Cette information est donnée pour des raisons pratiques aux utilisateurs de la présente Norme internationale et ne constitue pas une garantie de ces produits par l'ISO.

et de l'azote, et une colonne de Porapak R³⁾ avec un TCD et un FID placés en série, pour la séparation et la détection de l'azote, du dioxyde de carbone, ainsi que des hydrocarbures de C₁ jusqu'en C₈. Les résultats des deux analyses effectuées indépendamment l'une de l'autre doivent ensuite être regroupés.

Si l'on s'aperçoit qu'il y a présence d'oxygène, lors du mesurage sur tamis moléculaire, en concentration supérieure à 0,02 % molaire, la valeur de l'azote doit être prise d'après l'analyse sur colonne de tamis moléculaire. S'il y a moins de 0,02 % molaire d'oxygène, la valeur de l'azote est prise d'après l'analyse sur colonne de Porapak R. Les résultats quantitatifs sont obtenus par étalonnage des détecteurs à l'aide des mélanges de gaz pour étalonnage. Les facteurs de réponse de l'hélium, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures saturés du méthane jusqu'au butane, sont déduits de l'analyse de mélanges de gaz pour étalonnage. Les facteurs relatifs de réponse du butane jusqu'à l'isobutane ainsi que des hydrocarbures plus élevés, sont donnés dans le tableau 5.

La composition ainsi obtenue du gaz naturel doit être ramenée à 100 % (voir 8.1).

4 Réactifs et matériaux

4.1 Matériaux pour la détermination de l'hélium, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote

4.1.1 Gaz vecteur : argon, d'une pureté égale ou supérieure à 99,99 %¹⁾, exempt d'oxygène et d'eau.

4.1.2 Matériaux de référence

4.1.2.1 Hélium, oxygène, hydrogène, d'une pureté égale ou supérieure à 99 %¹⁾

4.1.2.2 Azote et méthane, d'une pureté supérieure à 99,99 %¹⁾, exempts d'hélium, d'oxygène et d'hydrogène.

4.2 Matériaux pour la détermination de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures de C₁ jusqu'en C₈

4.2.1 Gaz vecteur : hélium, d'une pureté égale ou supérieure à 99,99 %¹⁾, exempt d'oxygène et d'eau.

4.2.2 Gaz auxiliaires

4.2.2.1 Hydrogène, exempt de gaz corrosifs, d'eau et de composés organiques et d'une pureté égale à 99,99 %¹⁾.

4.2.2.2 Air, exempt d'impuretés hydrocarbonées.

4.2.3 Matériaux de référence

4.2.3.1 Azote et méthane, d'une pureté supérieure à 99,99 %¹⁾

4.2.3.2 Dioxyde de carbone, éthane, propane et butane, d'une pureté supérieure à 99,95 %¹⁾

D'autres matériaux de référence, pouvant être employés pour l'identification des pics, sont le pentane, l'hexane, l'heptane, l'octane, le benzène, le toluène, le cyclohexane, l'isobutane, l'isopentane, le néopentane et le méthylcyclohexane.

5 Appareillage

5.1 Appareillage pour la détermination de l'hélium, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote

5.1.1 Chromatographe en phase gazeuse, à programmation de température, équipé d'un détecteur TCD.

5.1.1.1 Four de colonne et dispositif de régulation de la température

5.1.1.1.1 Four de colonne, susceptible de fonctionner à des températures s'échelonnant entre 35 et 350 °C. La température, au cours d'une analyse, doit pouvoir être réglée avec une précision supérieure à ± 0,5 °C pour toutes les températures de cette plage. Pour obtenir une température de 35 °C, il est nécessaire de disposer d'un système de refroidissement avec du dioxyde de carbone liquide ou de l'azote liquide.

NOTE — Une variante de mode opératoire pour l'analyse sur colonne de tamis moléculaire 13 X est donnée dans le chapitre A.4.

5.1.1.1.2 Dispositif de régulation de la température

Le four doit être accompagné d'un programmeur linéaire capable de fournir un gradient de température de 30 °C/min sur toute la plage spécifiée.

5.1.1.2 Dispositif de réglage de débit, permettant d'assurer un débit approprié de gaz vecteur.

NOTE — Un dispositif de contrôle de débit plus précis peut être utilisé.

5.1.2 Dispositif d'injection, du type à dérivation (vanne d'échantillonnage de gaz), pouvant injecter un volume de 1 ml.

1) Si la pureté du gaz est inférieure à celle spécifiée, il est essentiel de vérifier que le type d'impureté présente n'interfère pas avec l'analyse. En outre, même si les gaz vecteurs argon et/ou hélium relèvent de la spécification, certaines des impuretés présentes dans ces gaz peuvent néanmoins interférer avec l'analyse. Dans ces circonstances, une purification appropriée est essentielle.

5.1.3 Colonnes

Deux colonnes avec le même remplissage et les mêmes dimensions (voir 7.1.1.1.2).

NOTE — La deuxième colonne est normalement utilisée pour dériver la compensation lors d'un programme de température. Si cette dérivation de compensation est réalisée à l'aide d'un intégrateur électronique, une deuxième colonne n'est pas nécessaire.

5.1.3.1 Tube

- Nature : acier inoxydable numéro 20 conformément à l'ISO 683/13 (AISI type 316), nettoyé et dégraissé
- Longueur : 1 m
- Diamètre intérieur : 2 mm
- Forme : appropriée au chromatographe
- Rayon de courbure : approprié au chromatographe

5.1.3.2 Remplissage

5.1.3.2.1 Tamis moléculaire 13 X

Granulométrie : 150 à 180 μm (80 à 100 mesh ASTM)

Après remplissage, un conditionnement d'une nuit à 350 °C environ, avec balayage par le gaz vecteur soigneusement séché, est nécessaire pour obtenir une bonne séparation.

5.1.3.2.2 Méthode de remplissage

Toute méthode qui conduit à un remplissage régulier de la colonne peut être utilisée.

NOTE — À titre d'exemple, la méthode suivante donne des résultats satisfaisants.

L'orifice de sortie de la colonne est obturé par une plaque frittée ou un tampon de laine de verre. Un réservoir, contenant une quantité de remplissage légèrement supérieure à la quantité nécessaire pour remplir la colonne, est raccordé à l'orifice d'entrée et l'on soumet ce réservoir à une pression de 0,4 MPa d'azote. Le déplacement du remplissage dans la colonne est facilité par vibration. Lorsque la colonne est pleine, laisser la pression revenir lentement à la normale avant de déconnecter le réservoir.

5.1.3.2.3 Pouvoir de résolution

Lorsqu'on injecte un échantillon contenant des quantités équivalentes (d'environ 0,4 %) d'hydrogène et d'hélium, la hauteur de la vallée entre les pics au-dessus de la ligne de base ne doit pas être supérieure à 10 % de la hauteur du pic le plus grand dans les conditions opératoires décrites en 7.1. Si ce critère n'est pas satisfait, poursuivre l'activation pendant un temps plus long ou préparer une nouvelle colonne.

5.1.4 Détecteur à conductibilité thermique, dont la constante de temps n'est pas supérieure à 0,1 s.

5.1.5 Enregistreur potentiométrique

- Gamme : appropriée au détecteur (habituellement 1 à 10 mV)
- Impédance : $> 2\ 000\ \Omega$
- Temps de réponse : $< 0,5\ \text{s}$

NOTE — D'autres appareils peuvent être utilisés dans la mesure où les spécifications pour le temps de réponse sont satisfaites.

5.1.6 Intégrateur

Étendue de la gamme : 0 à 1 V

Susceptible de déceler la ligne de base et de mesurer les pics sur une ligne de base inclinée

5.2 Appareillage pour la détermination de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures de C₁ jusqu'en C₈

5.2.1 Chromatographe en phase gazeuse, pour l'analyse des gaz, prévu pour l'emploi de deux colonnes et équipé d'un détecteur TCD et d'un détecteur FID en série. Le FID doit avoir une gamme dynamique linéaire de 6 décades et une limite inférieure de détection de $10^{-12}\ \text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ de carbone.

5.2.1.1 Four de colonne et dispositif de régulation de la température

5.2.1.1.1 Four de colonne, susceptible de fonctionner à des températures s'échelonnant entre 35 et 300 °C. La température au cours d'une analyse, doit pouvoir être réglée avec une précision supérieure à $\pm 0,5\ \text{°C}$ pour toutes les températures de cette plage. Pour obtenir une température de 35 °C, il est nécessaire de disposer d'un système de refroidissement avec du dioxyde de carbone liquide ou de l'azote liquide.

5.2.1.1.2 Dispositif de régulation de la température

Le four doit être accompagné d'un programmeur linéaire capable de fournir un gradient de température de 15 °C/min sur toute la plage spécifiée.

5.2.1.2 Dispositif de réglage de débit, permettant d'assurer un débit approprié de gaz vecteur.

NOTE — Un dispositif de contrôle de débit plus précis peut être utilisé.

5.2.2 Dispositif d'injection, du type à dérivation (vanne d'échantillonnage de gaz), muni d'un dispositif de chauffage et pouvant injecter un volume de 0,5 ml.

5.2.3 Colonnes

Deux colonnes avec le même remplissage et les mêmes dimensions (voir 7.2.1.1.2).

NOTE — La deuxième colonne est normalement utilisée pour dériver la compensation lors d'un programme de température. Si cette dérivation de compensation est réalisée à l'aide d'un intégrateur électronique, une deuxième colonne n'est pas nécessaire.

5.2.3.1 Tube

- Nature : acier inoxydable numéro 20 conformément à l'ISO 683/13 (AISI type 316), nettoyé et dégraissé
- Longueur : 3 m
- Diamètre intérieur : 2 mm
- Forme : appropriée au chromatographe
- Rayon de courbure : approprié au chromatographe

5.2.3.2 Remplissage

5.2.3.2.1 Porapak R

Granulométrie : 150 à 180 µm (80 à 100 mesh ASTM).

Après remplissage, un conditionnement d'une nuit à 230 °C environ, avec balayage par le gaz vecteur soigneusement séché, est nécessaire pour obtenir une bonne séparation.

5.2.3.2.2 Méthode de remplissage

Toute méthode qui conduit à un remplissage régulier de la colonne peut être utilisée. Une méthode appropriée est décrite dans la note en 5.1.3.2.2.

5.2.3.2.3 Pouvoir de résolution

Lorsqu'on injecte un échantillon de gaz naturel, la hauteur de la vallée entre les pics de méthyl-2 butane et de pentane au-dessus de la ligne de base ne doit pas être supérieure à 10 % de la hauteur du pic le plus grand dans les conditions opératoires décrites en 7.2. Si ce critère n'est pas satisfait, poursuivre l'activation pendant un temps plus long ou préparer une nouvelle colonne.

5.2.4 Détecteurs

- Pour les constituants incluant les hydrocarbures jusqu'en C₃ : détecteur par conductibilité thermique (TCD)
- Pour les hydrocarbures de C₄ jusqu'en C₈ : détecteur à ionisation de flamme (FID)

L'éthane et le propane peuvent être détectés par FID si leur concentration est inférieure à 1 %.

Dans les deux cas, la constante de temps ne doit pas être supérieure à 0,1 s. Les détecteurs TCD et FID doivent être placés en série.

5.2.5 Enregistreur(s) potentiométrique(s)

Dans le cas où le passage du détecteur TCD au détecteur FID n'est pas automatique, un appareil enregistreur à double plume

est nécessaire pour enregistrer en même temps les deux signaux.

Dans le cas de passage automatique du TCD au FID, un enregistreur à une seule plume suffit.

- Gamme : appropriée au détecteur (habituellement 1 à 10 mV)
- Temps de réponse : < 0,5 s.

NOTE — D'autres appareils peuvent être utilisés dans la mesure où les spécifications pour le temps de réponse sont satisfaites.

5.2.6 Intégrateur

Étendue de la gamme : 0 à 1 V

Susceptible de déceler la ligne de base et de mesurer les pics sur une ligne de base inclinée.

6 Échantillon

La méthode s'applique à des gaz naturels contenant les constituants énumérés dans le tableau 1, dans les gammes indiquées. Ces gammes ne représentent pas la limite de détection, mais les limites dans lesquelles la fidélité indiquée pour la méthode est satisfaite. Si un ou plusieurs constituants d'un échantillon n'apparaissent pas en quantité décelable, la méthode peut cependant être appliquée.

Tableau 1 — Gammes de concentration des constituants des gaz naturels

Constituant	Gamme de concentration (% molaire)
Hélium	0,01 à 0,5
Hydrogène	0,01 à 0,5
Oxygène	0,1 à 0,5
Azote	0,1 à 40
Dioxyde de carbone	0,1 à 30
Méthane	50 à 100
Éthane	0,1 à 15
Propane	0,001 à 5
Butanes jusqu'à l'octane	0,001 à 0,5

7 Mode opératoire

Si l'appareil a été utilisé pour une détermination préalable, s'assurer qu'il a été remis aux conditions initiales décrites en 7.1.1 avant d'injecter l'échantillon ou le mélange de gaz pour étalonnage.

Injecter l'échantillon dans deux colonnes, conformément à 7.1 et 7.2.

Des modifications du mode opératoire, ne faisant pas partie de la présente Norme internationale, sont décrites dans l'annexe A.

7.1 Détermination de l'hélium, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote

7.1.1 Réglage de l'appareil

Mettre en régime le chromatographe conformément aux indications du constructeur.

Régler la température du chauffage de la dérivation à 50 °C.

7.1.1.1 Four et colonne

7.1.1.1.1 Programme de température

- commencer à 35 °C durant 7 min;
- élever la température de 30 °C/min jusqu'à 250 °C;
- maintenir à 250 °C durant 10 min.

NOTE — Une variante de mode opératoire pour l'analyse sur colonne de tamis moléculaire est donnée dans le chapitre A.4.

7.1.1.1.2 Débit du gaz vecteur

10 ml d'argon par minute

7.1.1.2 Détecteur

Régler la température du détecteur entre 140 et 160 °C.

Régler les paramètres du détecteur au maximum autorisé par le constructeur, dans les conditions ci-dessus.

7.1.1.3 Enregistreur

Régler la vitesse de déroulement du papier d'enregistrement à au moins ~~0,5 cm~~ /min.

15 mm

7.1.1.4 Intégrateur

Installer l'intégrateur conformément aux indications du constructeur. Si on le désire, atténuer le signal de l'enregistreur, indépendamment du signal d'entrée de l'intégrateur.

7.1.2 Étalonnage

7.1.2.1 Au début d'une période d'emploi, après la première injection d'échantillon décrite en 7.1.3, injecter deux fois le mélange de gaz pour étalonnage (7.1.2.2). La répétabilité doit être conforme aux valeurs relatives citées en 8.2.1, la composition du mélange de gaz pour étalonnage étant connue. Si ce critère n'est pas satisfait, injecter le mélange de gaz pour étalonnage une troisième fois et vérifier la répétabilité de la deuxième et de la troisième injection. Lorsque deux injections successives satisfont les critères de répétabilité, prendre la moyenne des deux valeurs comme valeur d'étalonnage.

Un réétalonnage doit être effectué à des intervalles de temps ne dépassant pas 4 h.

NOTE — Si plus de trois déterminations sont nécessaires, ceci implique qu'il existe des erreurs dans le mode opératoire ou des défauts dans l'appareillage.

7.1.2.2 Utiliser des mélanges de gaz pour étalonnage par méthode gravimétrique sous pression (voir tableau 2), préparés conformément à l'ISO 6142.

NOTE — Des variantes pour la préparation du mélange de gaz pour étalonnage sont données dans le chapitre A.5.

7.1.3 Essai

Balayer la boucle d'échantillonnage par le gaz à analyser en utilisant au moins 20 fois le volume de la boucle et des tuyauteries associées.

Tableau 2 — Mélanges de gaz pour étalonnage

Constituant	Mélange 1 (% molaire)	Mélange 2 (% molaire)
Hélium	0,4	0,4
Oxygène	0,4	—
Hydrogène	—	0,4
Azote ¹⁾		
Méthane ²⁾	complément	complément

1) La concentration d'azote doit être choisie de telle sorte qu'elle soit suffisamment proche de la teneur en azote de l'échantillon (voir tableau 4).

2) En préparant les mélanges de gaz pour étalonnage contenant de l'oxygène et du méthane, il est essentiel que les proportions d'oxygène et de méthane soient en dehors des limites explosives.

Arrêter le balayage de manière à laisser le gaz atteindre la température ambiante, et injecter le volume de gaz isolé.

Injecter le mélange de gaz pour étalonnage approprié de la même façon.

Si ce volume d'échantillon n'est pas suffisant pour purger la boucle, une contamination par l'air ou par l'échantillon précédent sera évidente. Dans ce cas, utiliser un volume plus grand d'échantillon pour effectuer le balayage.

NOTE — Il est également possible d'introduire l'échantillon dans une boucle d'échantillonnage dans laquelle on a préalablement fait le vide, puis laisser l'équilibre s'établir à pression ambiante avant l'injection.

7.1.4 Examen du chromatogramme

La figure 1 montre un chromatogramme type.

L'ordre d'éluion des constituants et des indications sur les temps de rétention relatifs pour une colonne convenablement préparée sont indiqués dans le tableau 3. Ce tableau doit être utilisé avec précaution, car les temps de rétention relatifs ne sont pas fiables avec une colonne de tamis moléculaire, puisqu'ils dépendent des conditions de préparation et d'emploi de la colonne. La colonne peut être régénérée par chauffage toute une nuit à 350 °C (voir 5.1.3.2.1).

Tableau 3 — Ordre d'élution des constituants

Constituant	Temps de rétention relatif
Hélium	0,17
Hydrogène	0,21
Oxygène	0,38
Azote	0,69
Méthane	1,00
Éthane	3,07

Mesurer les aires des pics correspondant aux constituants présents dans l'échantillon et dans le mélange de gaz pour étalonnage. Lorsqu'un constituant a été mesuré à différents degrés d'atténuation dans l'échantillon et dans le mélange de gaz pour étalonnage, ramener les mesures au même degré d'atténuation.

7.1.5 Calculs préliminaires

Calculer la concentration de chaque constituant dans l'échantillon d'après l'équation

$$X_i = X_{i,c} \left(\frac{A_i}{A_{i,c}} \right) \quad \dots (1)$$

où

X_i est la fraction molaire de la substance i , exprimée en pourcentage, dans l'échantillon;

$X_{i,c}$ est la fraction molaire de la substance i , exprimée en pourcentage, dans le mélange de gaz pour étalonnage;

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

$A_{i,c}$ est l'aire du pic pour la substance i sur le chromatogramme du mélange de gaz pour étalonnage.

7.2 Détermination de l'azote, du dioxyde de carbone ainsi que des hydrocarbures de C₁ jusqu'en C₈

7.2.1 Réglage de l'appareil

Mettre en régime le chromatographe conformément aux indications du constructeur.

Régler la température du chauffage de la dérivation à 100 °C.

7.2.1.1 Four et colonne

7.2.1.1.1 Programme de température

- commencer à 35 °C durant 3 min;
- élever la température de 15 °C/min jusqu'à 200 °C;
- maintenir la température à 200 °C durant 30 min.

7.2.1.1.2 Débit du gaz vecteur

35 ml d'hélium par minute

7.2.1.2 Détecteurs

- Régler la température du TCD entre 240 et 260 °C.
- Régler le courant du pont conformément aux indications du constructeur.
- Régler la température du FID entre 290 et 310 °C.

Régler les débits de l'hydrogène et de l'air, de manière à obtenir la réponse optimale en se conformant aux recommandations du constructeur. Régler la flamme dans le détecteur FID.

7.2.1.3 Enregistreur(s)

Régler la vitesse de déroulement du papier d'enregistrement à au moins 0,5 cm/min.

7.2.1.4 Intégrateur(s)

Installer l'(les) intégrateur(s) conformément aux indications du constructeur. Si on le désire, atténuer le signal de l'enregistreur, indépendamment du signal d'entrée de(s) l'intégrateur(s).

7.2.2 Étalonnage

7.2.2.1 Au début d'une période d'emploi, après la première injection d'échantillon décrite en 7.1.3, injecter deux fois le mélange de gaz pour étalonnage (7.2.2.2). La répétabilité doit être conforme aux valeurs relatives citées en 8.2.1, la composition du mélange de gaz pour étalonnage étant connue. Si ce critère n'est pas satisfait, injecter le mélange de gaz pour étalonnage une troisième fois et vérifier la répétabilité de la deuxième et de la troisième injection. Lorsque deux injections successives satisfont les critères de répétabilité, prendre la moyenne des deux valeurs comme valeur d'étalonnage.

Un réétalonnage doit être effectué à des intervalles de temps ne dépassant pas 4 h.

NOTE — Si plus de trois déterminations sont nécessaires, ceci implique qu'il existe des erreurs dans le mode opératoire ou des défauts dans l'appareillage.

7.2.2.2 Utiliser des mélanges de gaz pour étalonnage par méthode gravimétrique sous pression, préparés conformément à l'ISO 6142.

Le mélange devrait contenir : azote, dioxyde de carbone, méthane, éthane, propane et butane.

Afin d'obtenir la précision maximale, les tolérances sur la concentration des constituants indiqués ci-dessus, dans le mélange de gaz pour étalonnage et dans l'échantillon, doivent être telles qu'indiquées dans le tableau 4.

Tableau 4 — Tolérances sur la concentration des constituants dans le mélange de gaz pour étalonnage et dans l'échantillon

Échantillon — Concentration réelle du constituant	Mélange de gaz pour étalonnage — Tolérance de concentration du constituant
% molaire	% relatif de la concentration dans l'échantillon
0,001 à 0,1	± 100
0,1 à 1	± 50
1 à 10	± 10
10 à 50	± 5
50 à 100	± 3

7.2.3 Essai

Procéder d'une façon analogue à celle décrite en 7.1.3.

7.2.4 Examen du chromatogramme

La figure 2 montre un chromatogramme type.

NOTES

1 Les différents lots de Porapak R présentent souvent de légères différences de performances. Par exemple, l'ordre d'éluion du benzène et du cyclohexane peut s'inverser.

Il est donc recommandé de déterminer à nouveau périodiquement les temps de rétention du benzène et du cyclohexane, et en tous les cas à chaque fois que l'on vient d'installer de nouvelles colonnes.

2 On peut vérifier la stabilité de la ligne de base en procédant de la manière suivante :

Programmer d'abord le four à la température maximale (donnée en 7.2.1.1.1), afin d'éliminer toute contamination accumulée.

Refroidir jusqu'à la température initiale.

Injecter un mélange de gaz pour étalonnage contenant une faible concentration de butane et commencer la programmation de température.

À la fin de cet essai, avec le gaz pour étalonnage, refroidir jusqu'à la température initiale. Réaliser un essai à blanc en injectant le gaz vecteur à la place de l'échantillon (voir 7.1.3) et commencer la programmation de température.

Calculer les concentrations des constituants dont les pics ont été relevés par l'intégrateur dans la zone C₅ jusqu'en C₈ par comparaison avec le butane dans le gaz pour étalonnage.

Aucun pic individuel ne doit avoir pour origine un constituant dont la concentration dépasse 0,04 % molaire. Si l'on observe des pics plus grands, continuer à refaire des essais à blanc jusqu'à ce qu'ils soient satisfaisants. Si nécessaire, préparer de nouvelles colonnes, de préférence provenant d'un autre lot de Porapak R.

Mesurer les aires des pics correspondant aux constituants présents dans l'échantillon et dans le mélange de gaz pour étalonnage. Lorsqu'un constituant a été mesuré à différents degrés d'atténuation dans l'échantillon et dans le mélange de gaz pour étalonnage, ramener les mesures au même degré d'atténuation.

7.2.5 Calculs préliminaires

Calculer la concentration de chaque constituant dans l'échantillon d'après l'équation (1).

Pour doser les constituants cycliques et acycliques de 4 à 8 atomes de carbone (ces composants ne sont pas présents dans le mélange de gaz pour étalonnage), appliquer les facteurs relatifs de réponse du détecteur FID pour ces constituants comparés au butane, déterminés expérimentalement ou donnés dans le tableau 5.

Calculer la concentration des constituants cycliques et acycliques de 4 à 8 atomes de carbone d'après l'équation

$$X_i = F_i \left(\frac{A_i}{A_b} \right) X_b \quad \dots (2)$$

où

X_i est la fraction molaire de la substance i , exprimée en pourcentage, dans l'échantillon;

X_b est la fraction molaire du butane, exprimée en pourcentage, dans l'échantillon;

F_i est le facteur relatif de réponse du détecteur FID pour la substance i comparé au butane;

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

A_b est l'aire du pic pour le butane sur le chromatogramme de l'échantillon.

Tableau 5 — Facteurs relatifs de réponse du détecteur FID pour les constituants du gaz naturel

Constituant	$F_i^{(1)(2)(3)}$
Propane	1,333
Isobutane	1,000
Butane	1,000
Pentanes	0,800
Hexanes	0,667
Heptanes	0,573
Octanes	0,501
Benzène	0,669
Cyclohexane	0,668
Méthylcyclohexane	0,572
Toluène	0,572

1) Butane = 1,000

2) Ces valeurs sont déduites de KAISER, R. *Chromatographie in der Gasphase*, Part III (1961), p. 136.

3) Les valeurs ne peuvent être obtenues qu'en employant le détecteur FID dans les conditions décrites en 7.2.1.2.

8 Expression des résultats

Pour les calculs finaux des concentrations des constituants dans les échantillons et pour la présentation finale des résultats, on peut distinguer deux cas, à savoir :

a) si moins de 0,02 % molaire d'oxygène est présent dans les échantillons, la concentration d'azote dans les échantillons doit être prise à partir de l'analyse sur colonne de Porapak R;