
Norme internationale



6975

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

Gaz naturel — Détermination des hydrocarbures du butane (C₄) jusqu'à l'hexadécane (C₁₆) — Méthode par chromatographie en phase gazeuse

Natural gas — Determination of hydrocarbons from butane (C₄) to hexadecane (C₁₆) — Gas chromatographic method

Première édition — 1986-06-15

CDU 665.612.3 : 543.544

Réf. n° : ISO 6975-1986 (F)

Descripteurs : gaz naturel, analyse de gaz, dosage, hydrocarbure, méthode chromatographique, matériel d'échantillonnage.

Prix basé sur 9 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 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 6975 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*.

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que toutes les Normes internationales sont de temps en temps soumises à révision et que toute référence faite à une autre Norme internationale dans le présent document implique qu'il s'agit, sauf indication contraire, de la dernière édition.

Gaz naturel — Détermination des hydrocarbures du butane (C₄) jusqu'à l'hexadécane (C₁₆) — Méthode par chromatographie en phase gazeuse

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode d'analyse quantitative des hydrocarbures de C₄ jusqu'en C₁₆ dans le gaz naturel.

NOTES

1 Les hydrocarbures C₄ et C₅ sont dosés individuellement et les hydrocarbures supérieurs sont regroupés par nombre d'atomes de carbone.

2 Une analyse complète peut être effectuée en regroupant les résultats de la présente méthode avec les résultats non normalisés obtenus à l'aide de l'ISO 6974, qui couvre la détermination de l'hélium, de l'oxygène, de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures de C₁ jusqu'en C₈.

3 Si cette méthode est employée en liaison avec celle décrite dans l'ISO 6974, on utilisera les résultats pour C₁ à C₈ obtenus à l'aide de la méthode décrite dans l'ISO 6974 et les résultats pour C₉ à C₁₆ seront ceux obtenus à l'aide de la méthode décrite dans la présente Norme internationale.

2 Références

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

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

ISO 6974, *Gaz naturel — Détermination de l'hydrogène, des gaz inertes et des hydrocarbures jusqu'en C₈ — Méthode par chromatographie en phase gazeuse.*

3 Principe

L'échantillon de gaz naturel est injecté dans une colonne dont le garnissage a été imprégné par de l'huile de silicone. La séparation est obtenue par programmation de température et les constituants sont détectés par ionisation de flamme (FID).

Les résultats quantitatifs pour les hydrocarbures de C₄ jusqu'en C₁₆ sont déterminés soit en étalonnant le chromatographe avec un mélange de gaz pour étalonnage dans lequel le constituant est du butane et en calculant les réponses des autres hydrocarbures par rapport à celle du butane, soit en appliquant la valeur obtenue à l'aide de l'ISO 6974 pour le pentane et en calculant les autres résultats par rapport à celui du pentane.

Lorsque les résultats sont combinés avec ceux obtenus à l'aide de l'ISO 6974, le total des concentrations mesurées doit être normalisé à 100 %.

NOTE — Les résultats de cette analyse peuvent être combinés avec ceux obtenus à l'aide de l'ISO 6974 en utilisant deux séparations. Ces dernières mettent en jeu une colonne de tamis moléculaire 13 X¹⁾ avec un détecteur à conductibilité thermique et une colonne Porapak R¹⁾, ainsi qu'un détecteur à conductibilité thermique (TCD) et un détecteur à ionisation de flamme en série.

4 Matériaux

4.1 Gaz vecteur: hélium, d'une pureté²⁾ supérieure à 99,99 %, exempt d'oxygène et d'eau.

4.2 Gaz auxiliaires.

4.2.1 Hydrogène, d'une pureté²⁾ supérieure à 99,99 %.

4.2.2 Air, exempt d'impuretés hydrocarbonées.

4.3 Matériaux de référence: méthyl-2 propane, butane et toutes les paraffines à chaîne linéaire de C₅ jusqu'en C₁₆, toutes ayant une pureté supérieure à 99 %.

4.4 Fluide frigorigène: neige carbonique ou azote liquide.

1) 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.

2) Si la pureté du gaz est inférieure à celle spécifiée, il convient de vérifier que le type d'impuretés présent n'interfère pas sur l'analyse. Ainsi même si les gaz vecteurs argon et/ou hélium répondent à la spécification, certaines impuretés présentes dans ces gaz peuvent néanmoins interférer sur l'analyse. Une purification est essentielle dans ces conditions.

5 Appareillage

5.1 Chromatographe en phase gazeuse, à programmation de température, équipé d'un détecteur FID.

5.1.1 Four de colonne, équipé d'un dispositif de programmation de température de -50 à $+300$ °C à une vitesse de 10 ± 2 °C/min. Pour obtenir et maintenir une température de -50 °C, il est nécessaire de disposer d'un équipement de refroidissement comportant du dioxyde de carbone liquide/solide ou de l'azote liquide.

5.1.2 Régulateur de débit, assurant des débits corrects du gaz vecteur sur toute la gamme de température (voir 5.1.1).

5.2 Dispositifs d'injection

5.2.1 Vanne d'échantillonnage de gaz (injecteur du type à dérivation), pouvant injecter des volumes d'échantillon de 0,5 à 20 ml.

Le choix du volume injecté dépend de la limite de détection souhaitée. Avec une boucle d'échantillonnage de 0,5 ml, la limite inférieure est de 1 $\mu\text{mol/mol}$ et la limite supérieure est de 5 % molaire. Avec une boucle de 20 ml, la limite inférieure est de 0,05 $\mu\text{mol/mol}$ et la limite supérieure est de 0,1 % molaire.

La vanne d'échantillonnage et la boucle doivent être maintenues à une température de 100 ± 5 °C avec une précision de $\pm 0,5$ °C.

5.2.2 Dispositif d'injection pour les liquides, chauffé à 250 °C.

5.3 Colonne

5.3.1 Tube

- Nature: acier inoxydable numéro 20 conformément à l'ISO 683/13 (AISI type 316), propre et dégraissé
- Longueur: 3,6 m
- Diamètre intérieur: 2 mm
- Forme: appropriée au chromatographe
- Rayon de courbure: approprié au chromatographe

5.3.2 Garnissage

5.3.2.1 Huile de silicone sur du Chromosorb W, AW, DMCS conditionné, de granulométrie 180 à 250 μm (60 à 80 mesh ASTM): 10 g de phase liquide pour 90 g de support.

5.3.2.2 Méthode de remplissage

Toute méthode conduisant à un remplissage homogène de la colonne peut être utilisée.

NOTE — La méthode suivante est satisfaisante.

L'orifice de sortie de la colonne est obturé par un disque fritté ou un tampon de laine de verre. Un réservoir, contenant une quantité de support légèrement supérieure à la quantité nécessaire pour remplir la colonne, est raccordé à l'orifice d'entrée et le garnissage est introduit dans la colonne par application de la pression d'un gaz, en utilisant une pression de 0,4 MPa d'azote. Le remplissage de la colonne est facilité par un dispositif vibratoire. Lorsque la colonne est remplie, laisser la pression revenir lentement à la pression atmosphérique et ensuite déconnecter le réservoir.

5.3.3 Conditionnement

Régler le débit à la valeur spécifiée. Programmer la température de la colonne afin qu'elle atteigne 275 °C à la vitesse de 1 °C/min. Laisser la colonne toute la nuit à cette température. La colonne doit être déconnectée du détecteur pendant ce conditionnement.

Réalisées dans les conditions spécifiées, les séparations doivent être au moins aussi bonnes que, dans chaque cas, celles représentées aux figures 1, 2 et 3.

Pour déterminer la résolution entre l'octane et le nonane, utiliser un mélange de gaz pour étalonnage d'hydrocarbures C_8 et C_9 .

La résolution entre l'octane et le nonane est donnée par la formule

$$\frac{t_{C_9} - t_{C_8}}{W_{C_9} + W_{C_8}}$$

où

t_{C_8} est le temps de rétention absolu de l'octane, en secondes;

t_{C_9} est le temps de rétention absolu de nonane, en secondes;

W_{C_8} est la largeur à mi-hauteur du pic de l'octane, en secondes;

W_{C_9} est la largeur à mi-hauteur du pic du nonane, en secondes;

La valeur pour cette expression doit être d'environ 5.

5.4 Détecteur à ionisation de flamme (FID), dont la constante temps n'est pas supérieure à 0,1 s.

5.5 Étuve régulée en température, permettant de maintenir à 75 ± 5 °C la bouteille contenant l'échantillon.

5.6 Bouteille contenant l'échantillon, en acier inoxydable, volume en eau d'environ 1 litre supportant une température de 100 °C sous une pression de 15 MPa.

5.7 Tube de raccordement, en acier inoxydable, diamètre intérieur 0,7 à 1 mm, servant à raccorder la bouteille contenant l'échantillon à la vanne d'injection du chromatographe, pouvant être chauffé à 100 °C.

5.8 Ruban chauffant, permettant de maintenir à environ 100 °C la température de la vanne à aiguille de la bouteille contenant l'échantillon. D'autres dispositifs équivalents de chauffage peuvent être utilisés.

5.9 Enregistreur potentiométrique

- Gamme: appropriée au détecteur (habituellement 1 à 10 mV)
- Impédance: appropriée au détecteur (habituellement 2 000 Ω)
- Temps de réponse: < 0,5 s

NOTE — D'autres appareils donnant des temps de réponse équivalents peuvent être utilisés.

5.10 Intégrateur

Gamme étendue: 0 à 1 V

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

6 Échantillons

6.1 Composition

L'échantillon est un gaz naturel contenant les constituants énumérés dans le tableau 1, dans les gammes indiquées.

Tableau 1 — Gammes de concentration des constituants des gaz naturels

Constituant	Gamme de concentration (% molaire)	Méthode d'essai	
Hélium	0,01 à 0,5	ISO 6974	
Hydrogène	0,01 à 0,5	ISO 6974	
Oxygène	0,1 à 0,5	ISO 6974	
Azote	0,1 à 40	ISO 6974	
Dioxyde de carbone	0,1 à 30	ISO 6974	
Méthane	50 à 100	ISO 6974	
Éthane	0,1 à 15	ISO 6974	
Propane	0,001 à 5	ISO 6974	
Butanes	0,001 à 0,5	ISO 6974	ISO 6975
Pentanes	0,001 à 0,5	ISO 6974	ISO 6975
Hexanes, benzène	0,001 à 0,5	ISO 6974	ISO 6975
Heptanes, toluène	0,001 à 0,5	ISO 6974	ISO 6975
C ₈	0,000 1 à 0,1	ISO 6974	ISO 6975
C ₉ jusqu'en C ₁₆ (chacun)	0,000 1 à 0,05		ISO 6975

6.2 Précautions concernant l'échantillonnage

Vérifier que la bouteille contenant l'échantillon supporte la pression demandée.

L'échantillon doit être prélevé dans une bouteille sous pression munie d'un robinet à chaque extrémité. La meilleure méthode consiste à balayer la bouteille par au moins 20 fois son propre volume de gaz à analyser.

La ligne d'échantillonnage et la bouteille doivent être maintenues à une température au moins égale mais de préférence légèrement supérieure à la température de l'échantillon à prélever. Afin d'éviter toute condensation dans la bouteille ou le tube de raccordement, la différence de pression dans le dispositif d'échantillonnage et l'échantillon à prélever doivent être très faibles. L'annexe fournit les indications concernant le prélèvement et la figure 4 représente une bouteille et une ligne d'échantillonnage convenables.

7 Mode opératoire

7.1 Réglage de l'appareil

7.1.1 Injecteur

Régler la température de la vanne et de la boucle à 100 ± 5 °C avec une précision de $\pm 0,5$ °C.

Cette température ne doit pas être inférieure à celle de la vanne à aiguille et de la ligne de transfert.

7.1.2 Four et colonne

7.1.2.1 Programme de température

- a) commencer à -50 ± 10 °C durant 2 min;
- b) élever la température de 10 ± 2 °C/min jusqu'à 250 ± 10 °C;
- c) maintenir à 250 ± 10 °C durant 10 min.

NOTE — En utilisant une boucle de 0,5 ml, la température initiale du programme de température peut être augmentée à + 40 °C. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'utiliser un dispositif de refroidissement de la colonne.

7.1.2.2 Débit du gaz vecteur

25 ml/min.

7.1.3 Détecteur

Régler la température à 260 ± 10 °C.

Régler les débits d'hydrogène et d'air conformément aux instructions du constructeur de manière à obtenir la réponse optimale.

Enflammer le mélange de gaz dans le détecteur, en prenant les précautions indispensables lors de l'utilisation d'un mélange hydrogène/air.

7.1.4 Bouteille contenant l'échantillon

Avant le début de l'introduction de l'échantillon, maintenir la bouteille à une température de 75 ± 5 °C durant environ 24 h et, durant au moins 1 h avant le début de l'introduction de l'échantillon, chauffer la vanne à aiguille de la bouteille à une température de 100 ± 5 °C.

7.1.5 Ligne de transfert

Raccorder la bouteille contenant l'échantillon à la vanne d'échantillonnage du chromatographe à l'aide d'un tube en acier inoxydable de diamètre intérieur 0,7 à 1 mm.

Maintenir ce tube à une température de 100 ± 5 °C à l'aide d'un ruban chauffant.

7.1.6 Enregistreur

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

7.1.7 Intégrateur

Régler l'intégrateur conformément aux recommandations du constructeur.

7.2 Identification

Préparer un mélange de paraffines à chaîne linéaire de C₅ jusqu'en C₁₆ (4.3) et injecter, exactement dans les mêmes conditions que celles spécifiées pour l'échantillon, 0,2 µl de ce mélange dans le chromatographe.

7.3 Étalonnage

L'appareil est étalonné soit en utilisant un mélange de gaz pour étalonnage contenant du butane dans le méthane, soit lorsque les résultats doivent être combinés à ceux de l'ISO 6974 en utilisant un constituant de liaison (pentane) dont la concentration dans l'échantillon a été déterminée par la méthode décrite dans l'ISO 6974.

7.3.1 Étalonnage externe faisant appel à un mélange de gaz pour étalonnage

7.3.1.1 Préparer un mélange de gaz pour étalonnage (tableau 2) à l'aide de la méthode décrite dans l'ISO 6142.

Tableau 2 — Mélange de gaz pour étalonnage

Constituant	Concentration (% molaire)
Butane	Concentration supposée dans l'échantillon ± 50 %, mais en tout cas supérieure à 0,1 %
Méthane	Le reste

7.3.1.2 Injecter le mélange de gaz pour étalonnage si possible immédiatement avant ou après chaque analyse. Lorsque les analyses sont effectuées en continu, injecter le mélange de gaz pour étalonnage au moins une fois toutes les 2 h.

7.3.2 Constituant de liaison

Utiliser la concentration connue de pentane telle qu'elle a été calculée à l'aide de l'ISO 6974, en tant que constituant de liaison afin de calculer les concentrations d'hydrocarbures de C₉ jusqu'en C₁₆ (voir 8.1.2).

7.4 Essai

7.4.1 Injecter à l'aide de la vanne d'échantillonnage l'échantillon à analyser en s'assurant, avant d'être injecté, qu'il satisfait les conditions de température et de pression dans la boucle. Dans le cas où l'on utilise un étalon externe, injecter dans les mêmes conditions le mélange convenable.

7.4.2 Balayer la boucle d'échantillonnage sous une pression voisine de la pression atmosphérique, par un volume de gaz d'échantillonnage égal à environ 20 fois le volume de cette boucle.

NOTE — Dans le cas où l'échantillon est à la pression atmosphérique, ou sous une pression inférieure, la méthode suivante doit être appliquée.

Faire le vide dans l'injecteur et le tube de raccordement, puis laisser pénétrer le gaz jusqu'à ce que la pression, lue sur un manomètre, atteigne une valeur constante.

7.5 Examen du chromatogramme

7.5.1 Des chromatogrammes caractéristiques sont représentés aux figures 1, 2 et 3. Les figures 1 et 2 sont obtenues avec des échantillons de 0,5 ml et des températures de début d'analyse respectivement de -50 °C et $+40$ °C. La figure 3 est obtenue avec un échantillon de 20 ml et une température de début d'analyse de -50 °C.

7.5.2 Les positions des paraffines à chaîne linéaire peuvent être déterminées par comparaison de ces chromatogrammes avec ceux obtenus avec des mélanges synthétiques injectés en phase liquide. La concentration totale des hydrocarbures d'un nombre d'atomes de carbone donné est généralement considérée comme étant le total des constituants élués après la paraffine à chaîne linéaire du nombre d'atomes de carbone inférieur jusqu'à, et y compris, la paraffine à chaîne linéaire de ce nombre d'atomes de carbone.

Ceci n'est qu'une approximation, étant donné que jusqu'à C₈ les hydrocarbures aromatiques et certains hydrocarbures naph-téniques sont élués après la paraffine à chaîne linéaire de même nombre d'atomes de carbone. De plus, à partir des C₉, le nombre d'exceptions augmente avec le nombre d'atomes de carbone.

8 Expression des résultats

Cette méthode permet de doser les hydrocarbures de C₄ jusqu'en C₁₆.

La concentration des constituants doit être donnée en fraction molaire, exprimée en pourcentage, avec trois chiffres significatifs pour les titres molaires supérieurs ou égaux à 0,1 % et avec deux chiffres significatifs pour les titres molaires plus faibles.

La limite inférieure de détection dépend de la quantité d'échantillon introduit (voir 5.2.1).

8.1 Calcul

8.1.1 Si l'on utilise un étalon externe, mesurer les aires des pics correspondant aux constituants présents dans l'échantillon et dans le mélange de gaz pour étalonnage.

Calculer le titre molaire, $X_{i,n}$, exprimé en pourcentage, de la substance i de n atomes de carbone dans l'échantillon d'après l'équation

$$X_{i,n} = X_{c,4} \left(\frac{4A_{i,n}}{nA_{c,4}} \right)$$

où

$X_{c,4}$ est le titre molaire du butane, exprimé en pourcentage, dans le mélange de gaz pour étalonnage;

$A_{i,n}$ est l'aire du pic pour la substance i sur le chromatogramme de l'échantillon;

$A_{c,4}$ est l'aire du pic pour le butane sur le chromatogramme du mélange de gaz pour étalonnage.

8.1.2 Si la méthode décrite dans la présente Norme internationale est utilisée en complément de celle décrite dans l'ISO 6974, les résultats non normalisés obtenus à partir de l'ISO 6974 doivent être combinés avec ceux obtenus à partir de la présente Norme internationale. Les résultats des deux analyses peuvent être regroupés en un seul. Le pentane est alors employé comme constituant de liaison et le titre molaire $X_{i,n}$, exprimé en pourcentage, de la substance i de n atomes de carbone ($9 < n < 16$) dans l'échantillon est donné par l'équation

$$X_{i,n} = X_5 \left(\frac{5A_{i,n}}{nA_5} \right)$$

où

X_5 est le titre molaire du pentane, exprimé en pourcentage, dans l'échantillon, déterminé à l'aide de la méthode décrite dans l'ISO 6974;

$A_{i,n}$ est l'aire du pic pour la substance i sur le chromatogramme de l'échantillon;

A_5 est l'aire du pic pour le pentane sur le chromatogramme de l'échantillon.

Si la somme des titres molaires, exprimée au 0,001 % le plus proche, atteint entre 99 et 101 %, les titres molaires doivent être normalisés à 100,000 %. Dans le cas contraire, il faut refaire l'analyse.

8.2 Précision

La reproductibilité de la méthode décrite dans la présente Norme internationale n'a pas été déterminée.

9 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit mentionner les informations suivantes:

- a) la référence à la présente Norme internationale;
- b) tous les renseignements nécessaires à l'identification complète de l'échantillon, par exemple:
 - la date et l'heure de prélèvement de l'échantillon dans la bouteille,
 - le point de prélèvement de l'échantillon sur la canalisation,
 - les conditions du gaz dans la canalisation, par exemple: température, pression et débit;
- c) la méthode d'échantillonnage utilisée (y compris le volume en eau, le type de matériau et la température de la bouteille haute pression);
- d) tout écart par rapport au mode opératoire spécifié;
- e) une liste complète de tous les constituants déterminés ou décelés;
- f) les concentrations déterminées;
- g) si possible, la fidélité des concentrations déterminées des constituants de l'échantillon, ainsi que le nombre de déterminations;
- h) tous les détails et incidents particuliers remarquables au cours de la détermination (c'est-à-dire, apparaissant sur le chromatogramme).

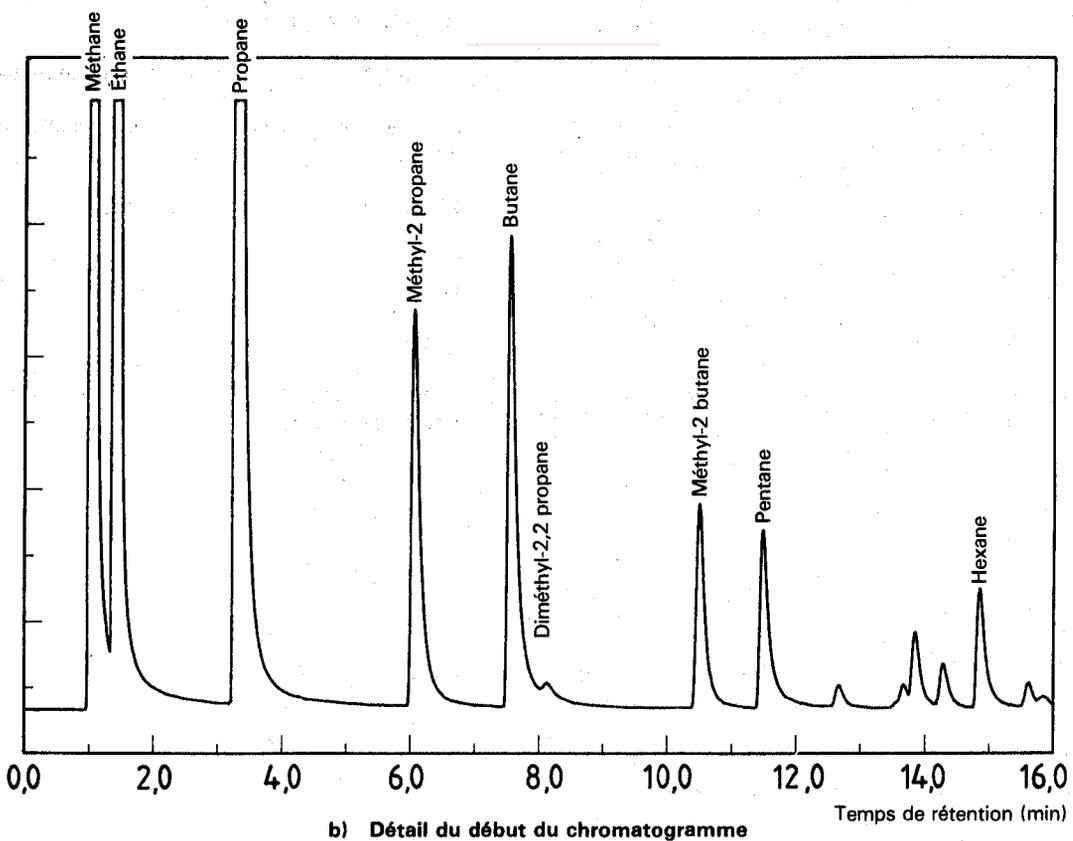
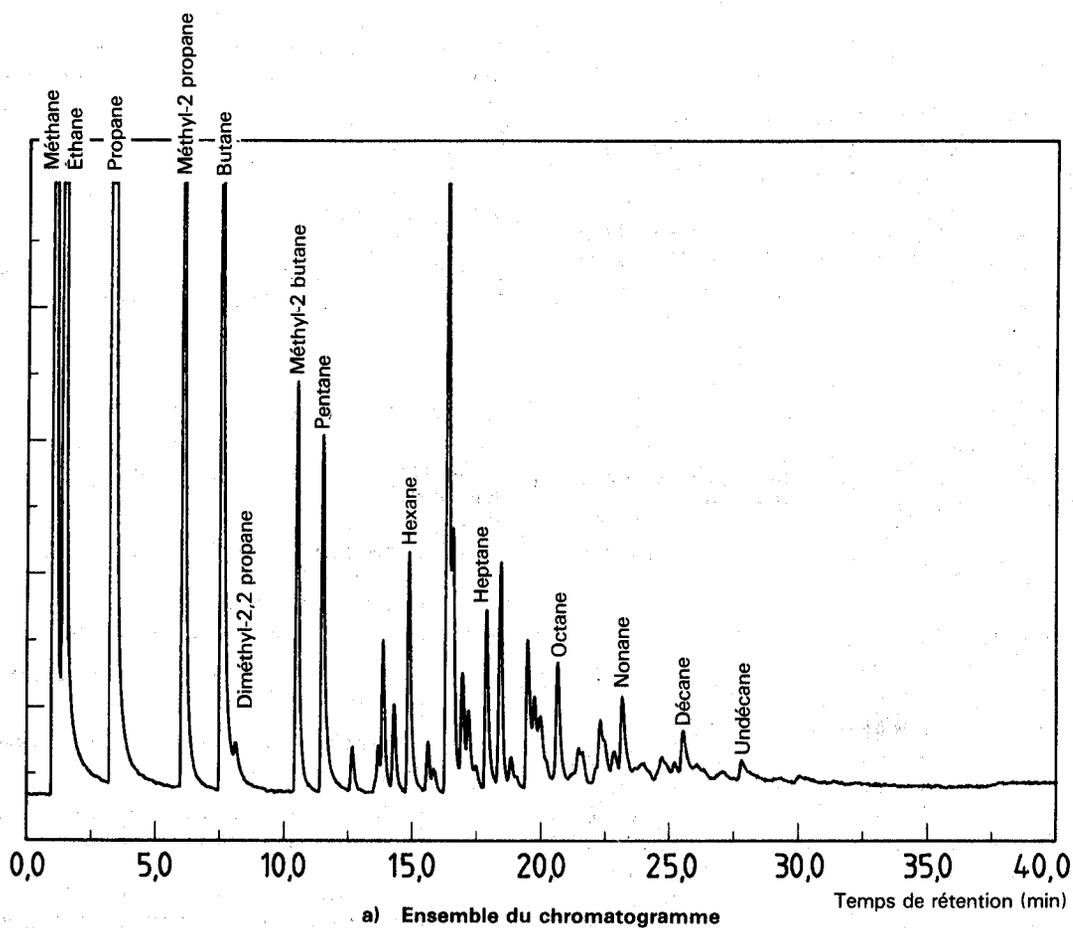


Figure 1 — Chromatogramme d'un gaz naturel
 (Température de début d'analyse: -50 °C; volume de la boucle: 0,5 ml)

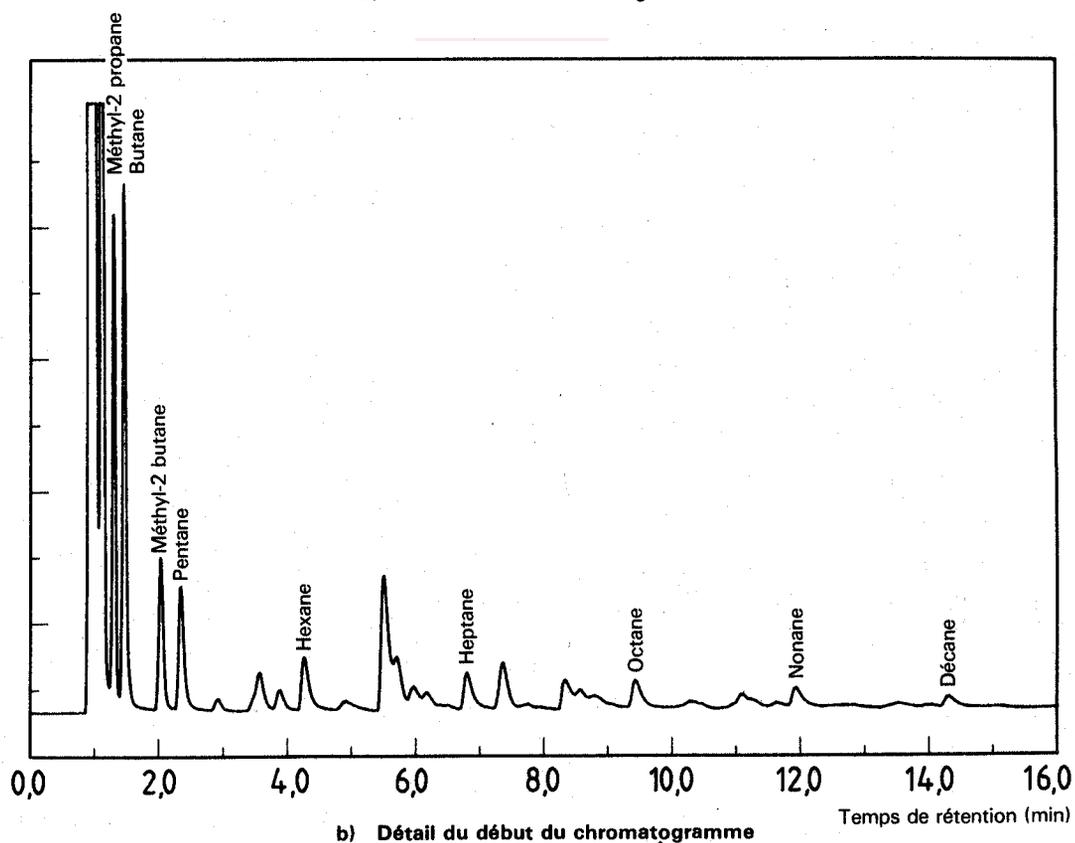
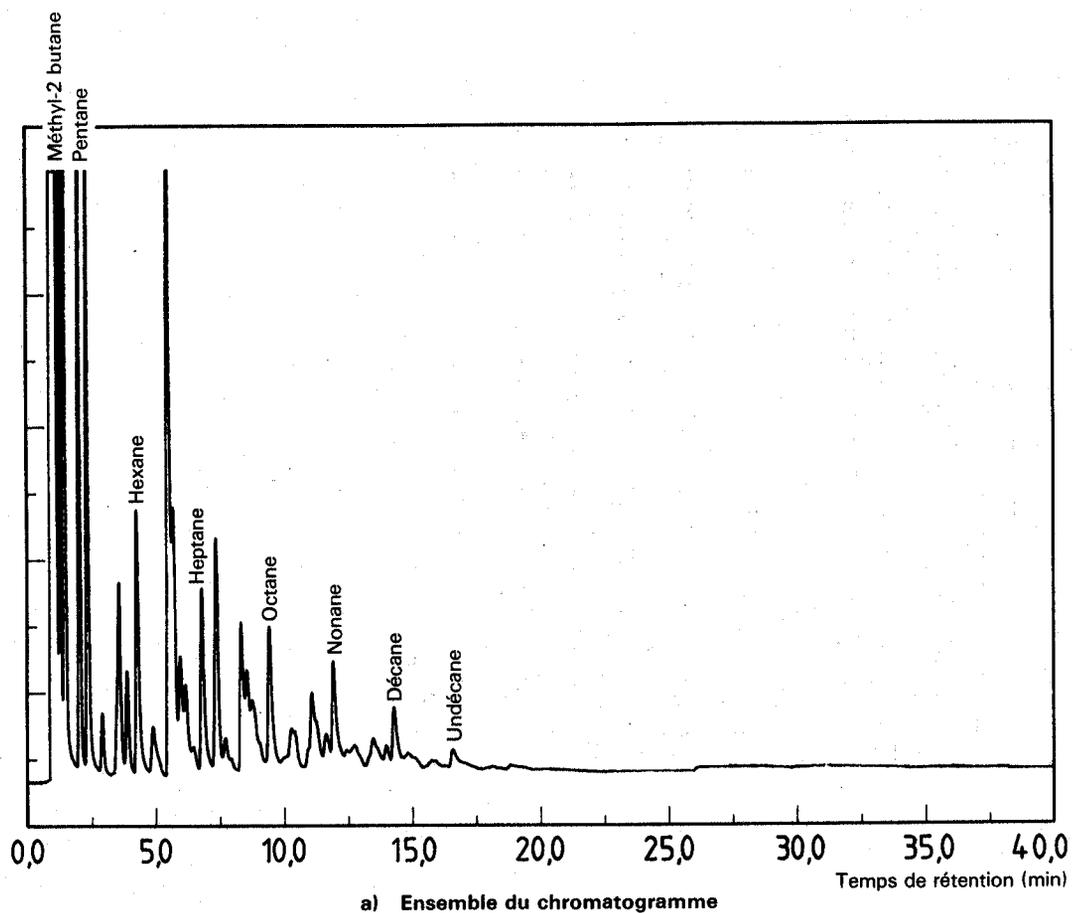


Figure 2 — Chromatogramme d'un gaz naturel
(Température de début d'analyse: +40 °C; volume de la boucle: 0,5 ml)

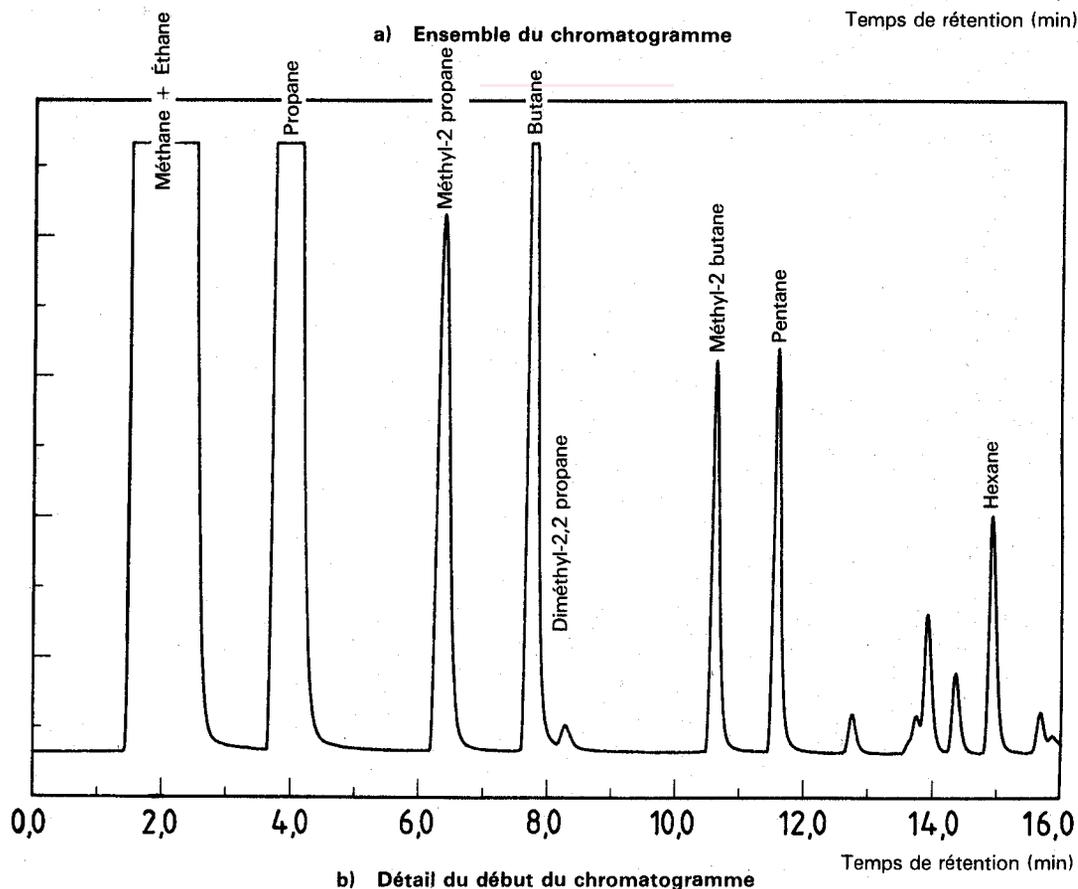
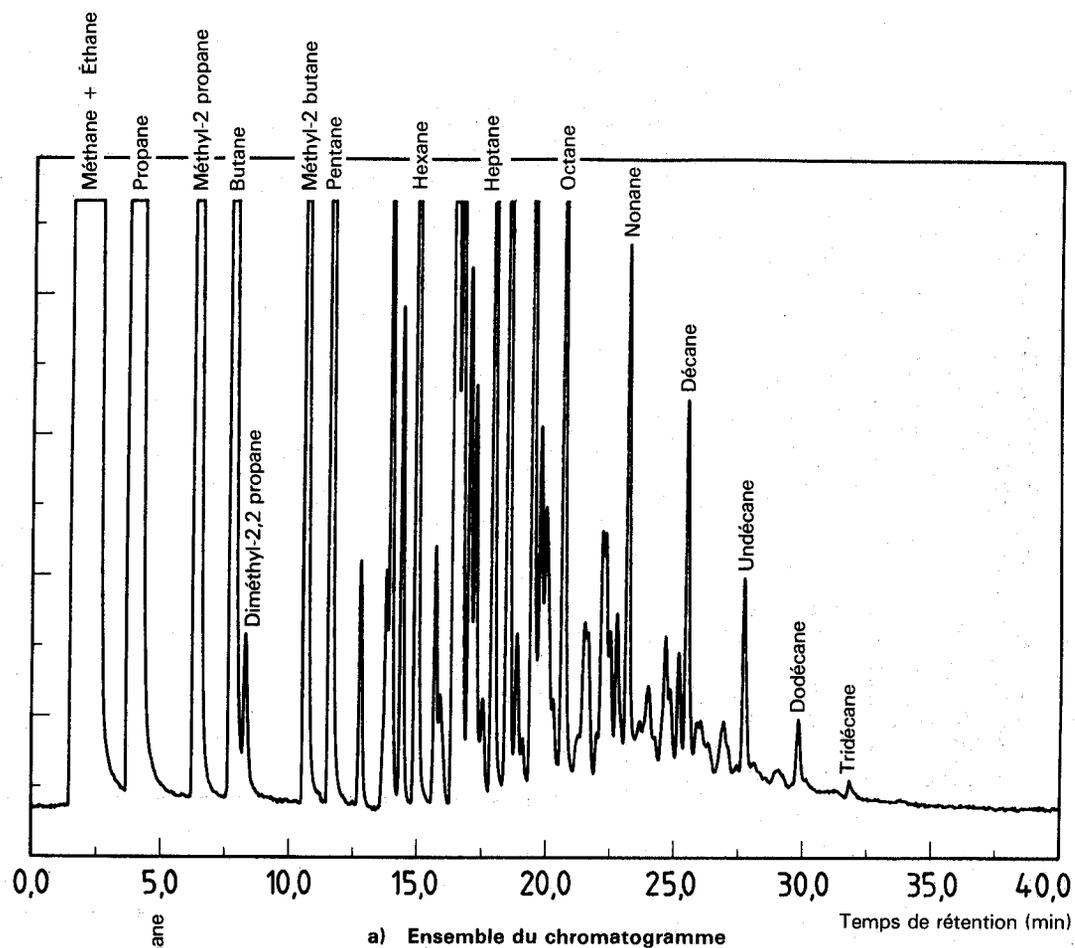


Figure 3 — Chromatogramme d'un gaz naturel
(Température de début d'analyse: -50 °C; volume de la boucle: 20 ml)