

NORME
INTERNATIONALE

ISO
6975

Deuxième édition
1997-04-01

**Gaz naturel — Analyse étendue —
Méthode par chromatographie en phase
gazeuse**

Natural gas — Extended analysis — Gas-chromatographic method



Numéro de référence
ISO 6975:1997(F)

Sommaire

	Page
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	2
3 Définitions	3
4 Principe	4
5 Analyses et prescriptions d'analyse	5
6 Modes opératoires	8
7 Étalonnage et graphes de contrôle	8
8 Méthodes de calcul	12
9 Fidélité	13
10 Rapport d'essai	14

Annexes

A Détermination des courbes de réponse pour les constituants principaux d'un échantillon	15
B Détails supplémentaires relatifs aux matrices utilisées dans l'annexe A	21
C Liste des indices de rétention	22
D Bibliographie	24

© ISO 1997

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, 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
Internet central@iso.ch
X.400 c=ch; a=400net; p=iso; o=isocs; s=central

Imprimé en Suisse

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 vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 6975 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 193, *Gaz naturel*, sous-comité SC 1, *Analyse du gaz naturel*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 6975:1986), dont elle constitue une révision technique.

Les annexes A à D de la présente Norme internationale sont données uniquement à titre d'information.

Introduction

La présente Norme internationale fixe les spécifications qui doivent être celles d'une méthode précise permettant une analyse complète et exhaustive du gaz naturel.

Les méthodes d'analyse recourent à l'injection de gaz naturel dans les colonnes remplies ou les colonnes à tube ouvert (capillaires) d'un ou plusieurs chromatographes en phase gazeuse. Les constituants présents dans les colonnes sont décelés par un détecteur à conductibilité thermique (TCD: Thermal-Conductivity Detector) et un détecteur à ionisation de flamme (FID: Flame Ionization Detector).

Comparée à d'autres méthodes d'analyse, l'analyse exhaustive par chromatographie en phase gazeuse apporte un nombre considérable d'informations sur les constituants du gaz naturel. Cela permet de mesurer quantitativement les constituants de la fraction C₆₊ et de calculer leurs propriétés physiques. Bien que les hydrocarbures supérieurs influent sur les propriétés physiques, telles que le pouvoir calorifique et la masse volumique, pour moins de 0,3 % et 0,004 % respectivement, il est nécessaire de les connaître afin d'estimer leurs pseudo-valeurs pour la fraction C₆₊.

De plus, les calculs d'équilibre en phase vapeur nécessitent souvent des données précises concernant la composition, tout particulièrement pour les hydrocarbures dont l'indice de carbone est supérieur à 6.

Il est nécessaire pour les consommateurs qui utilisent le gaz naturel comme produit chimique de base de connaître simultanément le dosage en benzène et autres aromatiques car ces constituants peuvent perturber certains processus.

Gaz naturel — Analyse étendue — Méthode par chromatographie en phase gazeuse

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale fixe les spécifications relatives à l'analyse quantitative des constituants suivants du gaz naturel:

hélium
hydrogène
argon
oxygène
azote
dioxyde de carbone
hydrocarbures saturés de C₁ à C₅
fractions d'hydrocarbures, C₆ et supérieurs _____
composés aromatiques tels que le benzène et le toluène

Les méthodes de chromatographie en phase gazeuse permettent de déterminer les constituants dans les gammes suivantes:

oxygène:	0,001 % (n/n)	à	0,5 % (n/n)
hélium:	0,001 % (n/n)	à	0,5 % (n/n)
hydrogène:	0,001 % (n/n)	à	0,5 % (n/n)
argon:	0,001 % (n/n)	à	0,5 % (n/n)
azote:	0,001 % (n/n)	à	40 % (n/n)
dioxyde de carbone:	0,001 % (n/n)	à	40 % (n/n)
méthane:	50 % (n/n)	à	100 % (n/n)
éthane:	0,02 % (n/n)	à	15 % (n/n)
propane:	0,001 % (n/n)	à	5 % (n/n)

hydrocarbures supérieurs: la méthode peut mesurer les constituants depuis 10⁻⁶ (n/n) jusqu'à leur concentration maximale compatible avec la prescription selon laquelle le gaz ne doit contenir aucun condensat d'hydrocarbure, à n'importe quelle pression, dans la gamme 1 × 10² kPa à 7 × 10³ kPa.

Cette méthode n'est pas destinée à identifier les composés oxygénés (la vapeur d'eau, le méthanol, les glycols) et les composés sulfurés.

Il est impossible que l'identification des hydrocarbures supérieurs à C_6 soit ambiguë. Même lorsqu'un pic indique le point d'élution des constituants connus d'un mélange gazeux, on ne peut pas établir avec certitude que ce constituant est le seul qui présente ce temps de rétention. Les constituants non identifiés sont classés selon l'indice de carbone qui est apparu approprié suite à l'analyse. Bien que cette simplification soit nécessaire, elle permet d'obtenir une valeur quantitative convenable.

Cette méthode est à utiliser lorsqu'on désire analyser la composition des hexanes⁺ et/ou effectuer une analyse complète.

La méthode n'est pas destinée à des gaz en phase dense dont la pression dépasse le cricondebar (pression de condensation critique) ou, pour des échantillons de gaz ne contenant aucun condensat d'hydrocarbures en quantité mesurable, de l'eau à l'état liquide ou de fluide de traitement comme le méthanol ou les glycols (voir ISO 6570-1 et ISO 10715).

Il est peu vraisemblable que les gaz traités en vue de leur transport contiennent une proportion décelable d'hydrocarbures supérieurs à C_{12} . Les échantillons prélevés plus près de la tête de puits peuvent contenir, avant leur passage par l'usine de traitement, des hydrocarbures allant jusqu'à C_{16} ou au-delà.

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 Norme internationale. 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 Norme internationale 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 5725-1:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 1: Principes généraux et définitions.*

ISO 6142:1981, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes pondérales.*

ISO 6143:1981, *Analyse des gaz — Détermination de la composition de mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes par comparaison.*

ISO 6326-1:1989, *Gaz naturel — Détermination des composés soufrés — Partie 1: Introduction générale.*

ISO 6326-2:1981, *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.*

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.*

ISO 6326-4:1994, *Gaz naturel — Détermination des composés soufrés — Partie 4: Détermination du sulfure d'hydrogène, du sulfure de carbonyle et des composés soufrés malodorants par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à photométrie de flamme.* (Publiée actuellement en anglais seulement.)

ISO 6326-5:1989, *Gaz naturel — Détermination des composés soufrés — Partie 5: Méthode de combustion Lingener.*

ISO 6570-1:1983, *Gaz naturel — Détermination de la teneur en hydrocarbures liquides potentiels — Partie 1: Principes et prescriptions générales.*

ISO 6974-1:—¹⁾, *Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse — Partie 1: Lignes directrices pour l'analyse spéciale.* (DIS distribué en version anglaise seulement.)

ISO 6974-2:—¹⁾, *Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse — Partie 2: Caractéristiques de système de mesure et statistiques pour le traitement des données.* (DIS distribué en version anglaise seulement.)

ISO 6974-3:—¹⁾, *Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse — Partie 3: Détermination de l'hydrogène, de l'hélium, des gaz inertes et des hydrocarbures jusqu'à C₈.* (Dis distribué en version anglaise seulement.)

ISO 6974-4:—¹⁾, *Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse — Partie 4: Détermination de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures (C₁ à C₅ et C₆₊) pour un laboratoire et un système de mesure en continu.* (DIS distribué en version anglaise seulement.)

ISO 6974-5:—¹⁾, *Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse — Partie 5: Détermination de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures (C₁ à C₅ et C₆₊) pour l'application du processus en continu.* (DIS distribué en version anglaise seulement.)

ISO 10715:1977, *Gaz naturel — Lignes directrices pour l'échantillonnage.* (Publiée actuellement en anglais seulement.)

ISO 14111:1977, *Gaz naturel — Principes directeurs pour la traçabilité en analyse.* (Publiée actuellement en anglais seulement.)

3 Définitions

Pour les besoins de la présente Norme internationale, les définitions suivantes s'appliquent.

3.1 résolution: La résolution chromatographique en phase gazeuse est caractéristique de la séparation de deux pics adjacents, et correspond au double de la distance entre les sommets des pics divisé par la somme des largeurs à la base des pics (segments interceptés sur la ligne de base par les tangentes au point d'inflexion; voir figure 1). La résolution R_{AB} est donnée par l'équation suivante: _____

$$R_{AB} = 2 \times \frac{d_R(B) - d_R(A)}{w(B) + w(A)}$$

où

$d_R(A)$ et $d_R(B)$ sont les distances de rétention de chaque constituant élué A et B;

$w(A)$ et $w(B)$ sont les largeurs respectives de chaque pic à sa base.

3.2 constituants principaux: Azote, dioxyde de carbone et hydrocarbures saturés allant du méthane au *n*-pentane, présents dans un échantillon de gaz naturel.

3.3 constituants associés: Hélium, hydrogène, argon et oxygène présents dans un échantillon de gaz naturel.

3.4 constituants traces: Hydrocarbures et/ou groupes d'hydrocarbures commençant au *n*-pentane et supérieurs, présents dans un échantillon de gaz naturel.

3.5 autres constituants: Constituants qui ne sont pas pris en compte par cette méthode, comme les composés oxygénés (la vapeur d'eau, le méthanol, les glycols) et les composés sulfurés.

1) À publier. (Révision, en parties, de l'ISO 6974:1984)

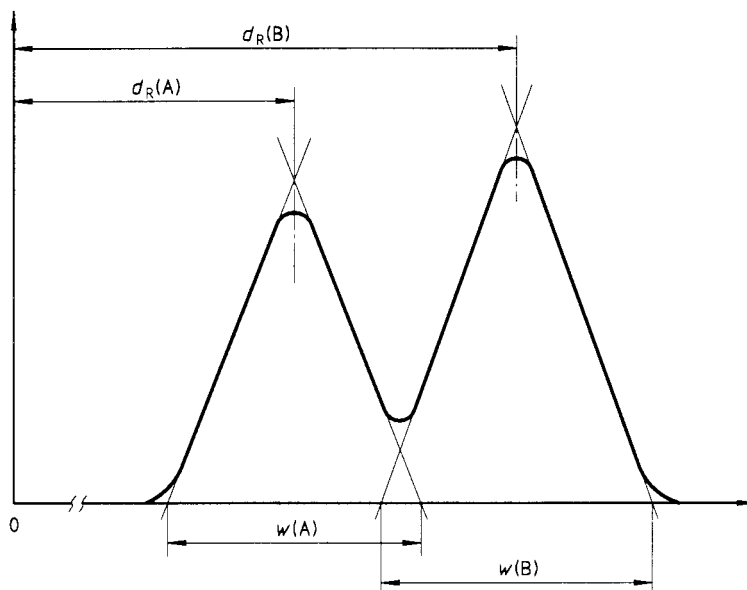


Figure 1 — Résolution de deux pics adjacents

3.6 réponse: Signal généré par un constituant et qui est mesuré sous la forme d'une aire de pic ou d'une hauteur de pic (le plus souvent comme une aire de pic).

3.7 constituant de référence: Constituant présent dans le mélange de gaz étalon de travail, par rapport auquel sont définis les facteurs de réponse relatifs des constituants de l'échantillon non présents dans le mélange de gaz étalon de travail.

3.8 facteur de réponse relatif (pour un FID): Rapport K_i de l'indice de carbone du constituant de référence à l'indice de carbone d'un constituant particulier de l'échantillon. Donc, si le constituant de référence est le *n*-butane, le facteur de réponse relatif pour les constituants C_7 de l'échantillon (isomères d'heptane, méthylcyclohexane, toluène, etc.) est donné par

$$K_i = \frac{4}{7} = 0,571$$

3.9 concentration d'un groupe de constituants: Somme des concentrations des hydrocarbures normaux et de leurs isomères. La réponse du groupe est la somme des réponses de ces constituants. La réponse relative du groupe est égale à la réponse relative de l'alcane normal de ce groupe. Le groupe porte le nom de l'alcane normal qu'il contient.

4 Principe

Les constituants à identifier dans un échantillon de gaz sont séparés physiquement par chromatographie en phase gazeuse et comparés aux données d'étalonnage obtenues dans les mêmes conditions.

Les constituants principaux sont séparés dans une colonne remplie ou une colonne à tube ouvert d'un chromatographe en phase gazeuse et détectés par un TCD. Un FID peut être utilisé en complément.

Le système d'analyse utilisé sépare l'oxygène de l'azote afin de détecter une contamination de l'échantillon par l'air.

Le propane puis les hydrocarbures supérieurs sont séparés dans la colonne à tube ouvert d'un chromatographe et détectés par FID. La méthode présume que la réponse aux hydrocarbures d'un FID est proportionnelle à l'indice de carbone. En conséquence, les constituants absents du gaz d'étalonnage sont déterminés quantitativement en fonction de leur indice de carbone.

Les constituants associés peuvent être déterminés en appliquant des techniques particulières de chromatographie en phase gazeuse (voir, par exemple, les diverses parties de l'ISO 6974).

L'identification des hydrocarbures se fait par calcul de l'indice de rétention linéaire. L'indice de rétention RI_i d'un constituant i est donné par

$$RI_i = 100 \times \frac{t_i - t_x}{t_{(x+1)} - t_x} + 100x$$

où

t_i est le temps de rétention du constituant i ;

t_x est le temps de rétention du n -alcane adéquat de nombre de carbone x ;

$t_{(x+1)}$ est le temps de rétention d'un n -alcane de nombre de carbone $(x + 1)$.

Cette méthode de calcul a été décrite par Hayes et Pitzer^[3] (voir annexe D) et n'est valable que pour l'analyse en température programmée.

Une liste d'indices de rétention est donnée dans l'annexe C.

Il convient de considérer les indices de rétention comme des indications plutôt que comme des valeurs précises. Ils sont plus intéressants pour indiquer la différence $\Delta(RI)$ entre des composés.

5 Analyses et prescriptions d'analyse

5.1 Appareillage et matériaux

5.1.1 Système d'analyse

Le système d'analyse doit comprendre une unité chromatographe en phase gazeuse, un intégrateur et un système de compression de données.

L'unité chromatographe en phase gazeuse peut comprendre un ou plusieurs chromatographes en phase gazeuse capable de fonctionner à température constante et/ou programmée, équipé(s) d'un TCD et/ou d'un FID, ainsi que d'un système de transfert et d'injection des échantillons.

Chaque chromatographe en phase gazeuse doit être relié à un intégrateur.

5.1.2 Mélanges de gaz de référence

5.1.2.1 Mélanges gazeux de référence certifiés (CRM)

Les mélanges gazeux de référence certifiés sont utilisés pour déterminer les courbes de réponse du système de mesure. Les CRM peuvent être binaires ou à constituants multiples, et doivent être préparés selon une méthode gravimétrique conformément à l'ISO 6142 ou certifiés et validés par comparaison avec la composition des mélanges gazeux primaires de référence (PSM) de composition relativement proche (voir ISO 6143).

La composition du CRM doit être raccordée à la composition des PSM chaque fois que ces derniers sont disponibles (voir ISO 14111).

Dans la hiérarchie des matériaux de référence, ce type de mélange gazeux correspond au matériau de référence certifié.

5.1.2.2 Mélanges gazeux de référence de travail (WRM)

Ces mélanges sont utilisés comme étalons de travail pour l'étalonnage courant du système de mesurage. Les WRM peuvent être binaires ou à constituants multiples, et doivent être préparés selon une méthode gravimétrique conformément à l'ISO 6142 ou certifiés et validés par comparaison avec la composition des CRM de composition relativement proche (voir ISO 6143).

La composition du WRM doit être raccordée à la composition des PSM chaque fois que ces derniers sont disponibles (voir ISO 14111).

La concentration des constituants traces se calculant à l'aide d'un constituant de référence, il suffit donc que les WRM contiennent les constituants principaux.

Pour déterminer les constituants principaux, il est nécessaire d'utiliser un WRM contenant de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures normaux allant du méthane au *n*-butane au minimum. Un second WRM contenant de l'hélium, de l'argon, de l'hydrogène et de l'oxygène est également nécessaire à la détermination des constituants associés. Le méthane doit être le gaz de complément pour ces deux mélanges.

Une autre solution consiste à utiliser un mélange gazeux unique contenant tous les constituants susmentionnés.

Pour des raisons de sécurité, la réglementation peut exiger qu'un WRM contenant de l'oxygène soit préparé avec un gaz de complément inerte.

La concentration de chaque constituant dans le WRM doit se situer à l'intérieur des plages de tolérance indiquées dans le tableau 1; ces dernières sont celles qui sont prévues pour l'échantillon de gaz.

Tableau 1 — Plages de tolérance entre la concentration des constituants du WRM et celle de l'échantillon

Concentration réelle du constituant dans l'échantillon % (<i>n/n</i>)	Écart de concentration pour un constituant, entre le WRM et l'échantillon % relatif
jusqu'à 0,1	± 100
0,1 à 1	± 50
1 à 10	± 10
10 à 50	± 5
50 à 100	± 3

5.1.2.3 Mélange test

Un mélange test est un mélange gazeux sous haute pression, de composition connue et qui contient tous les constituants présents dans le mélange gazeux de référence de travail. Un mélange test peut être soit un échantillon de gaz dont la composition a été déterminée conformément à l'ISO 6143, soit un mélange à constituants multiples préparé conformément à l'ISO 6142.

Un mélange test s'utilise pour calculer la moyenne (μ) et l'écart-type (σ) de la concentration des constituants détectés.

5.2 Structure de l'analyse

L'analyse prend en compte les constituants suivants:

x_{mc} : constituants principaux et/ou associés, déterminés grâce aux courbes de réponse, l'étalonnage par point unique ou un constituant de référence;

x_{bc} : constituants traces déterminés grâce à un constituant de référence;

x_{oc} : autres constituants mesurés selon des méthodologies différentes (voir, par exemple, les diverses parties de l'ISO 6326).

La somme des concentrations, en % (n/n), est définie comme étant 100:

$$x_{mc} + x_{bc} + x_{oc} = 100$$

5.3 Résolutions

5.3.1 Constituants principaux

Pour les constituants allant de l'azote jusqu'au 2-méthylpropane, la résolution entre deux pics adjacents ne doit pas être inférieure à 2.

Pour les constituants allant du 2-méthylpropane au n -pentane, la résolution entre deux pics adjacents ne doit pas être inférieure à 4.

Au cas où une vanne serait manœuvrée au cours de l'analyse multicolonne, la résolution entre le pic du constituant élué avant la manœuvre de la vanne et le pic du constituant qui serait élué sans manœuvre de la vanne ne doit pas être inférieure à 4.

Étant donné que la détection de l'oxygène ne sert qu'à déceler une contamination de l'échantillon de gaz par l'air, la résolution entre les pics de l'oxygène et de l'azote ne doit pas être inférieure à 1,5.

5.3.2 Constituants traces

La colonne utilisée pour les constituants traces doit également pouvoir séparer certains des constituants principaux, à savoir les hydrocarbures de C_3 à C_5 .

Pour obtenir une séparation satisfaisante des aromatiques légers et des cycloparaffines, la colonne doit pouvoir atteindre les résolutions suivantes:

Le rapport de la hauteur du pic de l'éthane à la hauteur de la vallée entre l'éthane et le propane ne doit pas être inférieur à 1 500 pour 1. Pour ce mesurage, il convient que l'échantillon contienne environ 3 % (n/n) d'éthane.

La résolution entre le 2-méthylpropane et le n -butane ne doit pas être inférieure à 4.

La résolution entre le n -pentane et le n -hexane ne doit pas être inférieure à 15.

La résolution entre le n -octane et le n -nonane ne doit pas être inférieure à 30.

NOTE — Lorsque des mesurages de ce type sont effectués à partir de diagrammes d'enregistreurs, des conditions différentes de celles normalement choisies pour obtenir un chromatogramme sont requises. Il est ainsi nécessaire d'effectuer deux analyses à des atténuations très différentes pour mesurer la vallée entre l'éthane et le propane et la hauteur du pic de l'éthane.

5.3.3 Constituants associés

La résolution entre deux pics adjacents ne doit pas être inférieure à 1,5.