

---

---

**Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse**

Partie 6:

**Détermination de l'hydrogène, de l'hélium, de l'oxygène, de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> en utilisant trois colonnes capillaires**

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/982dd0bb-8932-4169-ab6c-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/982dd0bb-8932-4169-ab6c-290963616b31/iso-6974-6-2002)

[290963616b31/iso-6974-6-2002](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/982dd0bb-8932-4169-ab6c-290963616b31/iso-6974-6-2002)  
*Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography*

*Part 6: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and C<sub>1</sub> to C<sub>8</sub> hydrocarbons using three capillary columns*



**PDF – Exonération de responsabilité**

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 6974-6:2002

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/982dd0bb-8932-4169-ab6c-290963616b31/iso-6974-6-2002>

© ISO 2002

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'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20  
Tel. + 41 22 749 01 11  
Fax. + 41 22 749 09 47  
E-mail [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Version française parue en 2005

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

Avant-propos .....	iv
Introduction .....	v
1 <b>Domaine d'application</b> .....	1
2 <b>Références normatives</b> .....	1
3 <b>Principe</b> .....	3
3.1 <b>Analyse des échantillons de gaz naturel</b> .....	3
3.2 <b>Analyse des substituts du gaz naturel</b> .....	3
4 <b>Matériels</b> .....	3
5 <b>Appareillage</b> .....	4
6 <b>Mode opératoire</b> .....	9
6.1 <b>Conditions opératoires</b> .....	9
6.2 <b>Exigences relatives à la performance</b> .....	11
6.3 <b>Détermination</b> .....	11
7 <b>Calcul</b> .....	15
8 <b>Fidélité</b> .....	15
9 <b>Rapport d'essai</b> .....	15
<b>Annexe A</b> (informative) <b>Valeurs types relatives à la fidélité</b> .....	16
<b>Bibliographie</b> .....	17

## 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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 3.

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.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments de la présente partie de l'ISO 6974 peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

La Norme internationale ISO 6974-6 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 193, *Gaz naturel*, sous-comité SC 1, *Analyse du gaz naturel*.

Cette première édition de l'ISO 6974-6, ainsi que l'ISO 6974-1 à l'ISO 6974-5 incluse, annule et remplace l'ISO 6974:1984, qui ne spécifiait qu'une méthode.

L'ISO 6974 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse*:

- *Partie 1: Lignes directrices pour l'analyse sur mesure*
- *Partie 2: Caractéristiques du système de mesurage et statistiques pour le traitement des données*
- *Partie 3: Détermination de l'hydrogène, de l'hélium, de l'oxygène, de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures jusqu'à C<sub>8</sub> à l'aide de deux colonnes remplies*
- *Partie 4: Détermination de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> et C<sub>6+</sub> pour un système de mesurage en laboratoire et en continu employant deux colonnes*
- *Partie 5: Détermination de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> et C<sub>6+</sub> pour l'application de processus en laboratoire et en continu employant trois colonnes*
- *Partie 6: Détermination de l'hydrogène, de l'hélium, de l'oxygène, de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> en utilisant trois colonnes capillaires*

L'Annexe A de la présente partie de l'ISO 6974 est donnée à titre informatif uniquement.

## Introduction

La présente partie de l'ISO 6974 décrit une méthode fidèle et précise d'analyse qui permet de déterminer la composition du gaz naturel. Les données de composition obtenues servent au calcul du pouvoir calorifique, de la masse volumique relative et de l'indice de Wobbe.

La présente méthode requiert l'utilisation de trois colonnes, placées dans deux chromatographes en phase gazeuse.

En raison du fort pouvoir séparateur des colonnes capillaires utilisées, certains constituants, normalement non présents dans le gaz naturel mais qui peuvent l'être dans certains substituts du gaz naturel, peuvent être également détectés par cette méthode. Un méthaniseur est en outre utilisé pour l'analyse des substituts du gaz naturel.

La présente partie de l'ISO 6974 donne l'une des méthodes qu'il est possible d'utiliser pour déterminer la composition du gaz naturel conformément aux parties 1 et 2 de l'ISO 6974.

## iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 6974-6:2002

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/982dd0bb-8932-4169-ab6c-290963616b31/iso-6974-6-2002>

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 6974-6:2002

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/982dd0bb-8932-4169-ab6c-290963616b31/iso-6974-6-2002>

# Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse

## Partie 6:

# Détermination de l'hydrogène, de l'hélium, de l'oxygène, de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> en utilisant trois colonnes capillaires

## 1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 6974 décrit une méthode par chromatographie en phase gazeuse pour la détermination quantitative des teneurs en hydrogène, en hélium, en oxygène, en azote, en dioxyde de carbone et en hydrocarbures C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> d'échantillons de gaz naturel, en utilisant trois colonnes capillaires. Elle est applicable à l'analyse de gaz contenant des constituants dont la fraction molaire est comprise dans les intervalles donnés dans le Tableau 1, et elle est couramment mise en œuvre en laboratoire. Ces intervalles ne représentent pas les limites de détection, mais les limites dans lesquelles la fidélité fixée par la méthode s'applique. Bien qu'un ou plusieurs composants d'un échantillon puissent ne pas être présents à des teneurs détectables, la méthode reste applicable.

La présente partie de l'ISO 6974 n'est applicable que si elle est utilisée conjointement avec les parties 1 et 2 de l'ISO 6974.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/982dd0bb-8932-4169-ab6c-290963616b31/iso-6974-6-2002>

La présente méthode peut également être applicable à l'analyse des substituts du gaz naturel.

**NOTE** Des informations complémentaires relatives à l'applicabilité de la présente méthode à la détermination de substituts du gaz naturel sont également données le cas échéant.

## 2 Références normatives

Les documents normatifs suivants contiennent des dispositions qui, par la suite de la référence qui y est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 6974. Pour les références datées, les amendements ultérieurs ou les révisions de ces publications ne s'appliquent pas. Toutefois, les parties prenantes aux accords fondés sur la présente partie de l'ISO 6974 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des documents normatifs indiqués ci-après. Pour les références non datées, la dernière édition du document normatif en référence s'applique. Les membres de l'ISO et de la CEI possèdent le registre des Normes internationales en vigueur.

ISO 6142, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthode gravimétrique*

ISO 6143, *Analyse des gaz — Méthodes comparatives pour la détermination et la vérification de la composition des mélanges de gaz pour étalonnage*

ISO 6974-1:2000, *Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse — Partie 1: Lignes directrices pour l'analyse sur mesure*

ISO 6974-2, *Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse — Partie 2: Caractéristiques du système de mesurage et statistiques pour le traitement des données*

ISO 7504, *Analyse des gaz — Vocabulaire*

Tableau 1 — Gammas d'application

Composant	Formule	Fraction molaire %	
Hélium	He	0,002	à 0,5
Hydrogène	H <sub>2</sub>	0,001	à 0,5
Oxygène	O <sub>2</sub>	0,007	à 5
Azote	N <sub>2</sub>	0,007	à 40
Méthane	CH <sub>4</sub>	40	à 100
Monoxyde de carbone	CO	0,001	à 1
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	0,001	à 10
Éthyne (Acétylène) <sup>a</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,001	à 0,5
Éthène <sup>a</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,001	à 0,5
Éthane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,002	à 15
Propène <sup>a b</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,001	à 0,5
Propane <sup>b</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,001	à 5
<i>i</i> -Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,000 1	à 1
<i>n</i> -Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,000 1	à 1
2,2-Diméthylpropane (Néopentane)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,000 1	à 0,5
2-Méthylbutane ( <i>i</i> -Pentane)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,000 1	à 0,5
<i>n</i> -Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,000 1	à 0,5
Cyclopentane	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0,000 1	à 0,5
2,2-Diméthylbutane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,000 1	à 0,5
2,3-Diméthylbutane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,000 1	à 0,5
2-Méthylpentane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,000 1	à 0,5
3-Méthylpentane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,000 1	à 0,5
<i>n</i> -Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,000 1	à 0,5
Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,000 1	à 0,5
Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,000 1	à 0,5
Heptanes <sup>c</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,000 1	à 0,5
Méthylcyclohexane	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	0,000 1	à 0,5
Toluène	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0,000 1	à 0,5
Octanes <sup>d</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,000 1	à 0,5
Xylènes <sup>e</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0,000 1	à 0,5

NOTE Sous des conditions spécifiques (par exemple volume d'échantillon plus important), l'analyse peut être étendue aux hydrocarbures plus lourds que C<sub>8</sub>, s'ils sont présents dans des fractions molaires > 1 µmol/mol.

<sup>a</sup> Ces composants ne sont habituellement pas présents dans le gaz naturel, mais dans les substitués de gaz naturel.

<sup>b</sup> La séparation du propane et du propène est critique. Suivant la colonne utilisée, cette séparation peut ne pas être obtenue.

<sup>c</sup> Sont compris les composants suivants: *n*-heptane, 2-méthylhexane, 3-méthylhexane, 3-éthylpentane, 2,2-diméthylpentane, 2,3-diméthylpentane, 2,4-diméthylpentane, 3,3-diméthylpentane, 2,2,3-triméthylbutane. Tous les isomères ne sont pas séparables les uns des autres.

<sup>d</sup> Sont compris les composants suivants: *n*-octane, 2-méthylheptane, 3-méthylheptane, 4-méthylheptane, diméthylcyclohexanes, 2,2-diméthylhexane, 2,3-diméthylhexane, 2,4-diméthylhexane, 2,5-diméthylhexane, 3,3-diméthylhexane, 3,4-diméthylhexane, 2,2,3-triméthylpentane, 2,2,4-triméthylpentane (*i*-octane), 2,3,3-triméthylpentane, 2,3,4-triméthylpentane, 2,2,3,3-tétraméthylbutane. Tous les isomères ne sont pas séparables les uns des autres.

<sup>e</sup> Sont compris les composants suivants: *o*-xylène, *m*-xylène, *p*-xylène. Le *m*- et le *p*-xylène ne sont pas séparés par l'analyse.



### 3 Principe

#### 3.1 Analyse des échantillons de gaz naturel

Détermination de l'hydrogène, de l'hélium, de l'oxygène, de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> par chromatographie en phase gazeuse avec trois colonnes capillaires. Une précolonne capillaire à couche poreuse PLOT<sup>1)</sup> est utilisée pour séparer le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et l'éthane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>).

Une colonne PLOT à tamis moléculaire est utilisée pour séparer les gaz non condensables, c'est-à-dire l'hélium (He), l'hydrogène (H<sub>2</sub>), l'oxygène (O<sub>2</sub>), l'azote (N<sub>2</sub>) et le méthane (CH<sub>4</sub>).

Une colonne WCOT<sup>2)</sup> à film épais enduite d'une phase apolaire est utilisée pour séparer les hydrocarbures C<sub>3</sub> à C<sub>8</sub> (et plus lourds).

Les gaz non condensables, c'est-à-dire l'hélium (He), l'hydrogène (H<sub>2</sub>), l'oxygène (O<sub>2</sub>), l'azote (N<sub>2</sub>) et le méthane (CH<sub>4</sub>), sont détectés à l'aide d'un détecteur par conductivité thermique (TCD). Les hydrocarbures C<sub>2</sub> à C<sub>8</sub> sont détectés à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

#### 3.2 Analyse des substituts du gaz naturel

Le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) sont détectés à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme après réduction des composants en CH<sub>4</sub> par un méthaniseur. L'utilisation d'un méthaniseur permet la détection de CO et de CO<sub>2</sub> à des fractions molaires supérieures à 0,001 %. Un méthaniseur n'est pas nécessaire lorsque les échantillons ne contiennent pas de CO ou de CO<sub>2</sub>, ou que la fraction molaire de CO<sub>2</sub> est supérieure à 0,02 %. Le CO et le CO<sub>2</sub> peuvent dans ce cas être détectés à l'aide du TCD.

Lors de l'analyse de substituts du gaz naturel, la colonne PLOT décrite en 3.1 peut également être utilisée pour séparer l'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) et l'éthane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), et la colonne PLOT à tamis moléculaire peut également servir à analyser le monoxyde de carbone (CO).

### 4 Matériels

#### 4.1 Gaz vecteurs

4.1.1 **Argon** (Ar), pureté  $\geq 99,999$  %, ne contenant ni oxygène ni eau.

4.1.2 **Azote** (N<sub>2</sub>), pureté  $\geq 99,999$  % ou **hélium** (He) pureté  $\geq 99,999$  %.

#### 4.2 Gaz auxiliaires

##### 4.2.1 Pour la détection à l'aide du FID:

4.2.1.1 **Azote** (N<sub>2</sub>) ou **hélium** (He), pureté  $\geq 99,996$  %.

4.2.1.2 **Air**, ne contenant aucune impureté hydrocarbonée, c'est-à-dire que la fraction molaire d'hydrocarbures est inférieure à  $1 \times 10^{-4}$  %.

4.2.1.3 **Hydrogène** (H<sub>2</sub>), pureté  $\geq 99,999$  %, ne contenant ni gaz corrosifs ni composés organiques.

1) Porous Layer Open Tubular.

2) Wall Coated Open Tubular.

4.2.2 Pour le méthaniseur (facultatif), lors de l'analyse de substituts du gaz naturel:

4.2.2.1 Hydrogène, pureté  $\geq 99,999\%$  (peut être également utilisé comme gaz d'appoint).

4.2.2.2 Air de laboratoire sous pression, permettant de faire fonctionner les vannes à commande pneumatique.

4.3 Matériaux de référence

4.3.1 Mélange gazeux de référence de travail, dont la composition doit être choisie de façon à être similaire à celle de la composition attendue de l'échantillon.

Les différences entre les fractions molaires des composants ne doivent pas être supérieures aux écarts relatifs indiqués dans le Tableau 2.

Une bouteille du gaz naturel distribué contenant tous les composants mesurés par la présente méthode peut également servir de mélange gazeux de référence de travail. Préparer le mélange gazeux de référence de travail conformément à l'ISO 6142 et/ou certifier ce mélange conformément à l'ISO 6143. Le mélange gazeux de référence de travail doit contenir au moins de l'azote, du dioxyde de carbone, du méthane, de l'éthane, du propane, de l*i*-butane et du *n*-butane. Dans le cas d'une détermination indirecte, le mélange gazeux de référence de travail doit contenir le composant de référence à une concentration conforme à la gamme de concentration attendue. Il peut par conséquent être nécessaire d'utiliser plusieurs mélanges gazeux de référence de travail.

Tableau 2 — Écart relatif entre l'échantillon et le mélange gazeux de référence de travail

Échantillon fraction molaire (%)	Mélange gazeux de référence de travail écart relatif (%)
0,001 à 0,1	$\pm 100$
0,1 à 1	$\pm 50$
1 à 10	$\pm 10$
10 à 50	$\pm 5$
50 à 100	$\pm 3$

4.3.2 Gaz pour la vérification des performances.

4.3.2.1 Gaz de fonctionnement du méthaniseur (facultatif), comprenant une fraction volumique de chacun des gaz CH<sub>4</sub>, CO et CO<sub>2</sub> dans l'hélium comprise entre 0,001 % et 0,02 %, utilisé lors de l'analyse des substituts du gaz naturel.

4.3.2.2 Gaz contenant du benzène et du cyclohexane, utilisé lors de la vérification de la résolution des pics.

4.3.2.3 Gaz contenant de l'hydrogène et de l'hélium, utilisé lors de la vérification de la résolution des pics.

5 Appareillage

5.1 Système(s) de chromatographe en phase gazeuse, constitué(s) des éléments suivants:

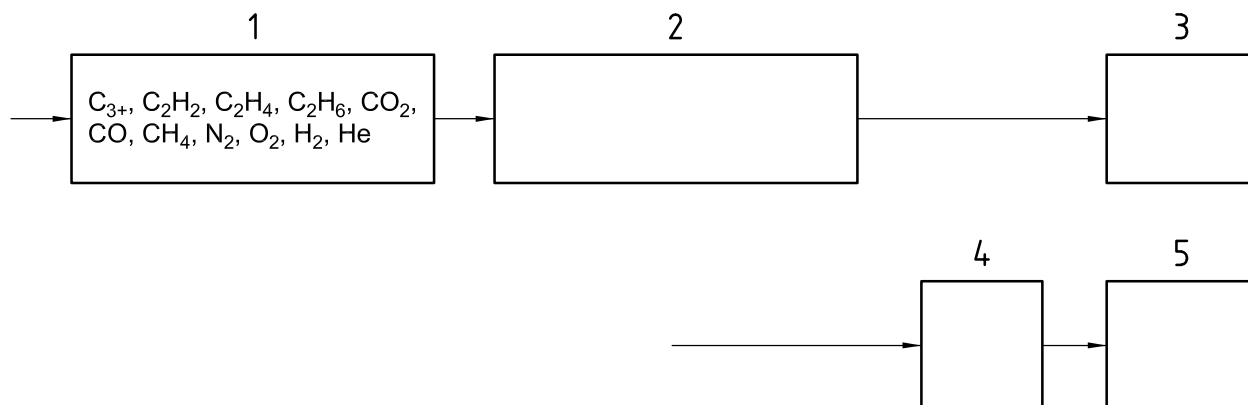
5.1.1 Deux fours, à fonctionnement par programmation de température, capables de suivre un gradient de température linéaire donné (voir Tableau 3).

Les colonnes peuvent être installées soit dans un chromatographe gazeux double four, soit dans deux instruments distincts. Il convient que l'analyseur soit capable de contrôler de façon indépendante la température de chacun des deux fours.

**5.1.1.1 Four de l'instrument 1**, contenant la précolonne PLOT et la colonne à tamis moléculaire (voir les Figures 1, 2 et 3).

Il est également possible d'équiper l'instrument 1 d'un four fonctionnant de manière isotherme dans la plage de températures allant de 40 °C à 140 °C et capable de maintenir la température à  $\pm 0,1$  °C près en tout point de la chambre du four.

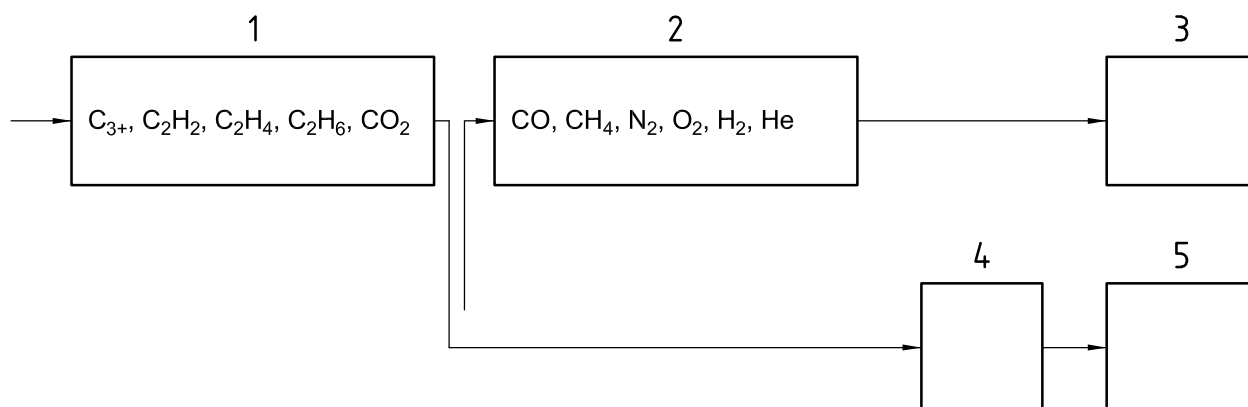
**5.1.1.2 Four de l'instrument 2**, contenant la colonne WCOT.



#### Légende

- 1 précolonne PLOT
- 2 colonne PLOT à tamis moléculaire
- 3 TCD
- 4 méthaniseur
- 5 FID

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/982dd0bb-8932-4169-ab6c-250903010318/iso-6974-6-2002>  
**Figure 1 — Représentation schématique de la configuration des colonnes au moment de l'injection de l'échantillon**



#### Légende

- 1 précolonne PLOT
- 2 colonne PLOT à tamis moléculaire
- 3 TCD
- 4 méthaniseur
- 5 FID

**Figure 2 — Représentation schématique de la configuration des colonnes pour la détermination du CO<sub>2</sub> et des hydrocarbures en C<sub>2</sub>**