
**Gaz naturel — Détermination des
composés soufrés par chromatographie
en phase gazeuse**

*Natural gas — Determination of sulfur compounds using gas
chromatography*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 19739:2004

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3007ebad-93ae-404c-943a-1243f7a531f0/iso-19739-2004>



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 19739:2004](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3007ebad-93ae-404c-943a-1243f7a531f0/iso-19739-2004)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3007ebad-93ae-404c-943a-1243f7a531f0/iso-19739-2004>

© ISO 2004

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
Web www.iso.org

Version française parue en 2005

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
Introduction.....	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	3
5 Appareillage	3
6 Échantillonnage	4
6.1 Mesures de sécurité	4
6.2 Contrôle de la température	4
6.3 Matériaux de construction	5
6.4 Propreté	5
6.5 Installation de la bouteille de gaz d'étalonnage	5
6.6 Régulation de pression	5
6.7 Purge du détendeur et des lignes de transfert	5
6.8 Régulation du débit	6
6.9 Contrôle de la diffusion	6
6.10 Automatisation et séquences d'échantillonnage	6
7 Étalonnage	6
8 Analyse	7
9 Caractéristiques de performance requises pour l'analyse du soufre	7
10 Rapport d'essai	8
Annex A (informative) Colonnes le plus fréquemment utilisées pour l'analyse du soufre (avec phase stationnaire et dimensions)	9
Annex B (informative) Type de détecteurs utilisés pour l'analyse du soufre	10
Annex C (informative) Méthode de chromatographie en phase gazeuse avec colonne capillaire et FPD	13
Annex D (informative) Méthode de chromatographie en phase gazeuse avec ED	19
Annex E (informative) Méthode de chromatographie en phase gazeuse avec MSD	25
Annex F (informative) Méthode de chromatographie en phase gazeuse avec AED	28
Annex G (informative) Méthode de chromatographie en phase gazeuse avec commutation de colonnes et FPD	31
Annex H (informative) Méthode de chromatographie en phase gazeuse avec colonne capillaire et SCD	43
Annex I (informative) Méthode de chromatographie en phase gazeuse avec colonne capillaire et PPFD	50
Bibliographie	55

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 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. 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 du présent document 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.

L'ISO 19739 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 19739 annule et remplace l'ISO 6326-2:1981 et l'ISO 6326-4:1994, dont elle constitue une révision technique.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3007ebad-93ae-404c-943a-1243f7a531f0/iso-19739-2004>

Introduction

Les composés soufrés peuvent apparaître naturellement dans le gaz naturel et y demeurer sous forme de traces après traitement, ou ils peuvent y avoir été injectés délibérément pour en permettre la détection olfactive ultérieure pour des raisons de sécurité.

La normalisation de plusieurs méthodes de détermination des composés soufrés dans le gaz naturel est nécessaire étant donné la diversité de ces composés (sulfure d'hydrogène, sulfure de carbone, tétrahydrothiophène, etc.) et les exigences des déterminations (par exemple incertitude exigée et mesurage en tête de forage dans les installations de purification ou dans les canalisations de transport).

Afin de permettre à l'utilisateur de choisir la méthode la plus appropriée à ses besoins particuliers et de réaliser les mesurages dans les meilleures conditions, la présente Norme internationale fournit les exigences nécessaires à la réalisation d'une analyse du soufre.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 19739:2004](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3007ebad-93ae-404c-943a-1243f7a531f0/iso-19739-2004)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3007ebad-93ae-404c-943a-1243f7a531f0/iso-19739-2004>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 19739:2004

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3007ebad-93ae-404c-943a-1243f7a531f0/iso-19739-2004>

Gaz naturel — Détermination des composés soufrés par chromatographie en phase gazeuse

AVERTISSEMENT — Certains composés soufrés peuvent présenter un risque important pour la santé.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie la détermination du sulfure d'hydrogène, du sulfure de carbonyle, des thiols, C₁ à C₄, des sulfures et du tétrahydrothiophène (THT) en utilisant la chromatographie en phase gazeuse (CPG). En fonction de la méthode choisie parmi celles données dans les annexes, les plages d'application pour la détermination des composés soufrés peuvent varier, mais quelle que soit la méthode employée, les exigences de la présente Norme internationale s'appliquent.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence (y compris les éventuels amendements) s'applique.

ISO 5725-2:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 2: Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée*

ISO 6141, *Analyse des gaz — Prescriptions relatives aux certificats de gaz et mélanges de gaz pour étalonnage*

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

ISO 6145-10, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage à l'aide de méthodes volumétriques dynamiques — Partie 10: Méthode par perméation*

ISO 10715:1997, *Gaz naturel — Lignes directrices pour l'échantillonnage*

ISO 14532:2001, *Gaz naturel — Vocabulaire*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

3.1

thioalcane

alkylmercaptan

composé organique soufré de formule générale R-SH (où R est le groupe alkyle) qui se trouve naturellement présent dans le gaz naturel ou qu'on ajoute à celui-ci comme odorisant

[ISO 14532:2001, définition 2.5.3.3.1]

EXEMPLE Méthanethiol (MeSH), éthanethiol (EtSH), 2-méthylpropane-2-thiol (tert-butylmercaptan, TBM).

3.2

disulfure d'alkyle

composé organique soufré de formule générale R-S-S-R' (R et R' sont des groupes alkyles)

[ISO 14532:2001, définition 2.5.3.3.3]

3.3

sulfure d'alkyle

thioéther

composé organique soufré de formule générale R-S-R' (R et R' sont des groupes alkyles) qui se trouve naturellement présent dans le gaz naturel ou qu'on ajoute à celui-ci comme odorisant

[ISO 14532:2001, définition 2.5.3.3.2]

EXEMPLE Sulfure de diméthyle (DMS), sulfure de diéthyle (DES).

3.4

sulfure de carbonyle

COS

un des composés soufrés trouvés dans le gaz naturel, qui contribue à la teneur totale en soufre

[ISO 14532:2001, définition 2.5.3.3.4]

3.5

résolution

en chromatographie en phase gazeuse, caractéristique de rendement d'une colonne, décrivant le degré de séparation entre deux pics adjacents

[ISO 14532:2001, définition 2.5.3.4.6]

NOTE La résolution correspond au double de la distance entre la hauteur maximale des pics désignés divisé par la somme des intersections sur la ligne de base formée par les tangentes tracées à mi-hauteur des pics.

3.6

sulfure cyclique

thioéther

composé organique soufré cyclique à un atome de soufre incorporé dans la chaîne des hydrocarbures saturés

EXEMPLE Le tétrahydrothiophène (thiophane ou thiacyclopentane, THT), c'est-à-dire C₄H₈S, qui est ajouté comme odorisant au gaz naturel.

[ISO 14532:2001, définition 2.5.3.3.6]

3.7

sulfure d'hydrogène

H₂S

gaz toxique incolore dont l'odeur ressemble à celle des œufs pourris

[ISO 14532:2001, définition 2.5.3.3.8]

3.8

conditions normales de référence

conditions de référence de la pression, de la température et de l'humidité (état de saturation) égales à 101,325 kPa et 273,15 K pour un gaz réel sec

[ISO 14532:2001, définition 2.6.1.3]

3.9**conditions standard de référence**

conditions de référence de la pression, de la température et de l'humidité (état de saturation) égales à 101,325 kPa et 288,15 K pour un gaz réel sec

[ISO 14532:2001, définition 2.6.1.4]

3.10**soufre total**

quantité totale de soufre trouvée dans le gaz naturel

[ISO 14532:2001, définition 2.5.3.3.17]

NOTE Le soufre total peut être dosé par des méthodes analytiques ne faisant pas la différence entre les divers composés soufrés.

3.11**mélanges de gaz étalons de travail**

mélanges gazeux de référence de travail dont le niveau de composition a été validé par comparaison directe avec des mélanges gazeux étalons secondaires (CRM)

[ISO 14532:2001, définition 2.5.3.5.2.3]

3.12**mélanges de gaz étalons secondaires**

mélanges de gaz dont les niveaux de composition ont été validés par comparaison directe avec des mélanges de gaz étalons primaires

[ISO 14532:2001, définition 2.5.3.5.2.2]

3.13**mélanges de gaz étalons primaires**

mélanges gazeux dont les niveaux de composition ont été déterminés avec la plus grande exactitude et qui peuvent être utilisés comme gaz de référence pour la détermination des niveaux de composition d'autres mélanges gazeux

[ISO 14532:2001, définition 2.5.3.5.2.1]

4 Principe

Tous les constituants ou groupes de constituants significatifs à déterminer dans un échantillon gazeux sont séparés physiquement par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et mesurés par comparaison avec des gaz d'étalonnage ou des gaz de référence. Le gaz utilisé comme gaz d'étalonnage et le gaz échantillon doivent être analysés avec le même système de mesurage et dans les mêmes conditions.

5 Appareillage

5.1 Chromatographe en phase gazeuse, comprenant un dispositif d'injection, un four, un système de régulation pour le contrôle de la température et la pression, et un détecteur.

5.2 Colonnes chromatographiques, avec un tube de colonne en matériau inerte en présence de composés soufrés (voir 6.4) et une phase stationnaire pouvant séparer les composés soufrés à analyser, de façon que la résolution entre deux pics adjacents ne soit pas être inférieure à 1,5.

NOTE 1 Voir Annexe A pour une énumération de colonnes chromatographiques généralement utilisées pour l'analyse du soufre.

NOTE 2 L'absence de séparation chromatographique entre le COS et le H₂S entraînera une erreur dans le calcul de la quantité totale de soufre.

5.3 Détecteurs pour détecter les composés soufrés:

- spécifiques du soufre;
- multispécifiques (ils répondent à l'halogène, au soufre); et/ou
- universels.

Voir les descriptions de détecteurs appropriés dans l'Annexe B.

NOTE 1 Les problèmes de séparation sur une colonne peuvent être résolus par l'utilisation d'un détecteur spécifique du soufre, car il ne répond pas aux hydrocarbures.

NOTE 2 Des effets de matrice peuvent apparaître lors de l'analyse du soufre par certaines méthodes ou avec certains détecteurs.

NOTE 3 La réponse au soufre peut être affectée par des effets d'atténuation produits par les hydrocarbures.

NOTE 4 De nombreux détecteurs utilisent un état d'excitation d'une molécule ou d'un atome pour détecter le soufre. Un atome ou une molécule dont un électron a sauté de son orbite normale sur une autre (plus énergétique) est dit excité. Quand il se désexcite, en retournant à son état normal, l'électron retombe sur son orbite normale en émettant un photon. L'énergie de ce photon est relative à la différence d'énergie entre les orbites. La longueur d'onde du photon est spécifique à chaque état excité. Ainsi, si des photons de différentes longueurs d'onde sont séparés (par un filtre, un monochromateur, un prisme de diffraction, etc.), la quantité de photons spécifiques peut être mesurée.

6 Échantillonnage

Les modes opératoires d'échantillonnage sont très importants lors de l'analyse des composés soufrés. Les composés soufrés ont fortement tendance à s'adsorber sur différents matériaux de construction ou à réagir chimiquement avec ceux-ci. De faibles teneurs en composés soufrés dans les mélanges de gaz échantillon et étalon requièrent un mode opératoire d'échantillonnage garantissant que la quantité exacte de composés soufrés atteint le détecteur analytique.

Procéder à un échantillonnage représentatif de manière à ce que l'échantillon représente la majeure partie du gaz au moment du prélèvement. Le prélèvement et le transfert des échantillons doivent s'effectuer conformément à l'ISO 10715.

Il convient que le temps de purge soit assez long pour avoir des résultats analytiques stables et répétables compris dans l'écart-type acceptable de l'analyseur. Le temps de purge nécessaire dépendra du type et de la concentration du composé soufré, des matériaux de construction au contact du gaz et du débit de gaz passant dans la boucle d'échantillonnage.

6.1 Mesures de sécurité

Les mesures de sécurité requises pour manipuler des bouteilles à gaz remplies de mélanges de gaz inflammables sous pression sont décrites dans l'ISO 10715. S'il est prévu de raccorder un détendeur à la bouteille, utiliser toujours un détendeur dont les matériaux de construction sont recommandés par le producteur du gaz d'étalonnage.

6.2 Contrôle de la température

Lorsqu'une bouteille de mélange de gaz échantillon ou d'étalonnage arrive sur le lieu d'utilisation, s'assurer que la température de la bouteille est maintenue au-dessus de la température de condensation (indiquée sur le certificat). Si la condensation a pu se produire pendant le transport ou le stockage, stocker la bouteille horizontalement à température ambiante pendant au moins sept jours. En roulant la bouteille, le temps d'homogénéisation sera raccourci.

Toujours stocker les gaz échantillon et d'étalonnage à la même température appropriée.

Pour réduire toute adsorption des composés soufrés à faible concentration en utilisant le gaz d'étalonnage ou un échantillon, il convient de chauffer les lignes de transfert entre la bouteille et la vanne d'injection et de dérivation (par exemple à 90 °C).

6.3 Matériaux de construction

La présence de composés soufrés dans le gaz échantillon ou d'étalonnage rend le choix des matériaux de construction du détendeur, de la ligne de transfert, de la boucle d'échantillonnage et de la colonne séparative très important. Il convient que les considérations générales de l'ISO 10715 soient toujours suivies.

6.4 Propreté

Lorsqu'une bouteille de gaz échantillon ou d'étalonnage doit être raccordée à une installation de gaz, toujours examiner visuellement le raccord de sortie du robinet de la bouteille. Nettoyer soigneusement toute saleté, poussière ou particules à l'aide d'un chiffon exempt de poussière. Purger toute trace d'humidité avec un gaz inerte.

S'assurer que toutes les lignes de transfert sont exemptes de saleté, de rouille, de graisse ou d'autres particules. Remplacer tous les tubes/raccords en cas de soupçon d'impuretés. Des filtres à particules peuvent être utiles mais ils doivent contenir uniquement des matériaux proposés dans l'ISO 10715.

6.5 Installation de la bouteille de gaz d'étalonnage

L'installation d'une bouteille de gaz d'étalonnage et l'utilisation du mélange de gaz certifié dépend de la méthode de prélèvement et d'analyse/comparaison de l'échantillon de gaz. Pour réduire la surface en contact avec le gaz, il est important de raccorder le gaz d'étalonnage le plus près possible du point d'injection. L'ISO 10715:1997, Annexe A illustre un principe de raccordement d'une bouteille de gaz d'étalonnage pour l'échantillonnage direct.

6.6 Régulation de pression

Comme décrit pour la manipulation d'échantillon dans l'ISO 10715, un détendeur est très souvent requis pour introduire le gaz échantillon et d'étalonnage dans un analyseur. Il s'agit généralement d'un détendeur raccordé directement sur la bouteille de gaz échantillon et d'étalonnage ou à proximité de celle-ci. Utiliser uniquement un détendeur fabriqué dans un matériau approuvé par le producteur du mélange de gaz étalon.

Pour réduire davantage tout effet d'adsorption, une vanne à pointeau à régulation fine (fabriqué dans un matériau approuvé) peut être raccordée directement au robinet de la bouteille. S'assurer que la plage de pressions certifiée de cette vanne est appropriée à celle de tout le système et qu'aucune réglementation locale ou nationale en matière de sécurité n'interdit un tel montage.

Ne jamais utiliser un mélange de gaz étalon avec une pression totale inférieure à celle qui est recommandée sur le certificat. En l'absence de recommandation, interrompre l'utilisation du mélange si la pression totale est inférieure à 10 % de la pression de remplissage certifiée.

Toujours utiliser la même pression réduite lors de l'injection du mélange d'étalonnage et de l'échantillon de gaz naturel. Réguler le débit de purge par une vanne à pointeau et non pas en réglant le détendeur.

Si plusieurs gaz d'étalonnage ayant des concentrations différentes en composés soufrés sont utilisés, il est très important d'utiliser toujours la même vanne à pointeau pour le même mélange de gaz étalon. Prendre soin de changer les vannes à pointeau pour les différents niveaux de concentration.

6.7 Purge du détendeur et des lignes de transfert

En raison de la forte tendance des composés soufrés à s'adsorber sur différents matériaux de construction, il est important de purger toutes les surfaces (en contact avec le gaz) depuis le robinet de la bouteille jusqu'au point d'injection. À l'aide d'un détendeur monté directement sur le raccord du robinet de la bouteille, il convient que la purge comprenne un nombre de cycles de «compression-détente» décrits dans l'ISO 10715. Une bonne pratique est le raccordement de l'ensemble de la ligne de transfert depuis le détendeur jusqu'à l'évent et de la purger totalement à travers la boucle d'échantillonnage.

Lors de l'analyse de gaz d'étalonnage avec différents niveaux de concentration, toujours balayer les lignes de transfert et les vannes avec de l'azote sec pour éviter les effets de mémoire.

6.8 Régulation du débit

Comme indiqué dans l'ISO 10715, l'écoulement turbulent est avantageux dans un système d'échantillonnage. Il convient que le débit du gaz d'étalonnage avec un tube de 3,175 mm (1/8 in) soit au moins de 80 ml/min à 100 ml/min. Lors de la purge d'un gaz d'étalonnage pour une comparaison analytique avec des échantillons de gaz naturel, il convient que le débit soit le même que le débit du gaz échantillon.

Si le mélange de gaz étalon contient des gaz légers comme l'hydrogène ou l'hélium, il peut s'avérer important que le débit de purge des mélanges de gaz étalon ne soit jamais inférieur à 10 ml/min pour éviter les effets de séparation entre les gaz plus légers et les gaz plus lourds (diffusion).

L'interruption du débit juste avant l'injection de l'étalon/échantillon est la meilleure manière de réduire les différences de volumes des gaz injectés dues aux variations de contrepression. Tenir compte cependant de toute variation de la pression atmosphérique tout au long de l'analyse.

6.9 Contrôle de la diffusion

Il convient d'éviter toute fuite conduisant à la diffusion d'air dans le mélange de gaz ou à la diffusion de ce dernier dans l'air en utilisant des détendeurs à membranes non perméables.

Tenir compte du fait que l'utilisation de tubes polymères pour les lignes de transfert peut provoquer des problèmes relatifs à la perméation d'humidité de l'air ambiant.

6.10 Automatisation et séquences d'échantillonnage

Pour obtenir une réponse stable pour chaque composé soufré dans les mélanges de gaz échantillon et d'étalonnage injectés de manière répétée, il convient d'installer et d'utiliser une vanne d'échantillonnage de gaz automatique et programmable. En raison du phénomène d'adsorption, le pic de certains composés soufrés tend généralement à augmenter au cours des premières injections, mais après quelques injections répétées les aires de pic deviennent de plus en plus stables. Définir le nombre d'injections répétées requises en fonction des aires obtenues pour chaque composé soufré.

Des injections répétées du même mélange d'étalonnage avant et après l'analyse comparative avec un ou plusieurs échantillons donnent une bonne indication de toute dérive de la réponse du détecteur pendant le temps total d'analyse.

7 Étalonnage

Réaliser un étalonnage régulier à l'aide de mélanges de gaz étalons de travail certifiés conformément à l'ISO 6143 ou de dispositifs de perméation conformément à l'ISO 6145-10. Les mélanges de gaz étalons de travail doivent contenir un nombre et des concentrations appropriés de composés soufrés dans du méthane ou du gaz naturel en fonction des caractéristiques du détecteur (par exemple atténuation des hydrocarbures). Il convient qu'un certificat de mélange conforme à l'ISO 6141 accompagne toujours la bouteille.

NOTE 1 Les faibles concentrations de composés soufrés dans les mélanges de gaz se perdent facilement par sorption ou réaction. La préparation de ces mélanges requiert que la propreté des surfaces des bouteilles et des tubes utilisés pour le transfert, la pureté des constituants utilisés, spécialement pour la matrice gazeuse, ainsi que le mode opératoire de préparation fassent l'objet d'un soin tout particulier. La stabilité du mélange peut être démontrée par l'analyse régulière des teneurs en utilisant comme référence un mélange préparé dynamiquement de composition similaire. Un historique démontré dans la préparation des mélanges qui ont été évalués avec succès en termes de stabilité est la meilleure assurance pour l'utilisateur.

NOTE 2 Un autre problème lié à la diffusion est provoqué par le raccordement de détendeurs sur les bouteilles. L'air contenu dans le détendeur diffusera dans la bouteille lorsque le robinet de la bouteille est ouvert tandis que le robinet du détendeur est encore fermé. L'oxygène oxydera, par exemple, les mercaptans en disulfures.

8 Analyse

Réaliser l'analyse quantitative et déterminer la concentration en masse et le calcul de l'incertitude des différents composés soufrés dans le gaz naturel conformément à l'ISO 6143.

Être attentif aux problèmes particuliers d'adsorption et/ou chimiques pouvant survenir lors de la manipulation de constituants de gaz soufrés. Des injections répétées des mêmes mélanges de gaz étalons de travail avant et après l'analyse comparative peuvent donner une indication de toute dérive due à l'adsorption du soufre pendant le temps total d'analyse.

9 Caractéristiques de performance requises pour l'analyse du soufre

Les caractéristiques de performance requises pour l'analyse du soufre ont été déterminées à partir d'un essai d'aptitude réalisé par sept laboratoires de différents pays. Les deux mélanges suivants, donnés ici avec le nom de leurs composés/UICPA et leur concentration en masse exprimée en milligrammes par mètre cube (dans les conditions normales de référence), ont été analysés.

a) Mélange 1

- Sulfure d'hydrogène (H₂S): 3 mg/m³
- Méthane (CH₄): matrice

b) Mélange 2

- Sulfure de carbonyle (COS): 5 mg/m³
- Méthanethiol (MeSH): 5 mg/m³
- Éthanethiol (EtSH): 5 mg/m³
- 2-méthylpropane-2-thiol (TBM): 6 mg/m³
- Sulfure de diéthyle (DES): 10 mg/m³
- Tétrahydrothiophène (THT): 25 mg/m³
- Méthane (CH₄): matrice

Les sept laboratoires ont employé des méthodes et des gaz d'étalonnage différents. Les données obtenues sont données dans le Tableau 1.

Table 1 — Caractéristiques de performance pour l'analyse du soufre

Composé	Concentration en masse (composé soufré dans le méthane)	Répétabilité réalisable (absolue)	Répétabilité réalisable (relative)	Critère d'acceptation de l'essai d'aptitude (relatif)
	mg/m ³ (cond. normales réf.)	mg/m ³ (cond. normales réf.)	%	%
H ₂ S	3	0,1	3	25
COS	5	0,1	2	15
MeSH	5	0,1	2	10
EtSH	5	0,2	4	30
TBM	6	0,4	7	25
DES	10	0,2	2	20
THT	25	1,0	4	20

Les valeurs d'acceptation de l'essai d'aptitude indiquées dans le Tableau 1 ont été calculées à partir des «z-scores» définis dans la Référence [5] (voir 4.1, 4.2 et 4.3) et représentent les limites dans lesquelles deux laboratoires doivent pouvoir obtenir un résultat en analysant un étalon connu à l'aide de méthodes et de gaz d'étalonnage différents. Les deux laboratoires analysent un étalon dont la concentration en masse connue est de 25 mg/m^3 de THT. Si leurs résultats sont compris entre 19 mg/m^3 et 31 mg/m^3 , ils sont comparables, c'est-à-dire $25 \text{ mg/m}^3 \pm 5 \text{ mg/m}^3$ (20 % d'acceptation pour l'essai d'aptitude donné dans le Tableau 1) $\pm 1 \text{ mg/m}^3$ (4 % de la répétabilité réalisable donnée dans le Tableau 1).

La répétabilité indiquée dans le Tableau 1 a été calculée de la manière suivante: deux fois l'écart-type basé sur des valeurs $n-1$ (95 % de l'intervalle de confiance, voir l'ISO 5725-2), sans valeurs aberrantes (voir l'ISO 5725-2:1994, 7.3.4.1), en considérant une distribution normale calculée avec cinq analyses.

10 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir au moins les informations suivantes:

- a) la référence à la présente Norme internationale et la méthode analytique utilisée;
- b) l'identification de l'échantillon comprenant:
 - la date et l'heure de l'échantillonnage;
 - le point/flux d'échantillonnage (emplacement); et
 - l'identification de la bouteille (pour l'échantillonnage ponctuel).
- c) la référence au système d'étalonnage utilisé;
- d) la concentration en masse de l'échantillon, comprenant le nombre de chiffres appropriés au certificat du mélange de gaz étalons de travail, et la marge d'erreur comprenant le résultat du calcul de l'incertitude;
- e) les commentaires, y compris:
 - tout écart par rapport au mode opératoire spécifié; et/ou
 - les problèmes concernant l'échantillon.
- f) la date de l'analyse, le nom du laboratoire et la signature de l'analyste.

Annex A (informative)

Colonnes le plus fréquemment utilisées pour l'analyse du soufre (avec phase stationnaire et dimensions)

Phase stationnaire	Dimensions	Type	Épaisseur de film pour la phase stationnaire <i>df</i> μm	Composés
100 % diméthylpolysiloxane	50 m × 0,32 mm	Capillaire	5	Sulfure d'hydrogène, mercaptans, sulfure de carbonyle, sulfure de diéthyle, sulfure de dipropyle
100 % diméthylpolysiloxane	30 m × 0,32 mm	Capillaire	4	Sulfure d'hydrogène, disulfure de carbone, dioxyde de soufre
Colonne capillaire à couche poreuse	30 m × 0,32 mm	Capillaire	4	Sulfure d'hydrogène, sulfure de carbonyle, mercaptans
Polymère de styrène/divinylbenzène	30 m × 0,32 mm	Capillaire	10	Sulfure d'hydrogène, sulfure de carbonyle, sulfure de méthyle, mercaptans, tétrahydrothiophène
5 % phényl 95 % diméthylpolysiloxane	25 m × 0,53 mm	Capillaire	5	Sulfure d'hydrogène, mercaptans, disulfure de carbone, sulfure de carbonyle, disulfure de diméthyle, sulfure de diméthyle, dioxyde de soufre, thiophène
50 % phényl 50 % diméthylpolysiloxane	1,5 m × 3,175 mm (1/8 in)	Remplie	80 à 100 mesh	Sulfure d'hydrogène, sulfure de carbonyle, mercaptans
100 % diméthylpolysiloxane	1,5 m × 3,175 mm (1/8 in)	Remplie	80 à 100 mesh	Sulfure d'hydrogène, sulfure de carbonyle
40 % phtalate de dynonyle	30 cm	—	80 à 100 mesh	Tétrahydrothiophène, mercaptans
NOTE	Il ne s'agit pas d'une liste exhaustive. Des progrès récents peuvent faire que d'autres colonnes fassent leur apparition.			