

---

---

**Gaz naturel — Exigences de  
chromatographie en phase gazeuse  
pour le calcul du point de rosée  
hydrocarbures**

*Natural gas — Gas chromatographic requirements for hydrocarbon  
dewpoint calculation*

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

[ISO 23874:2006](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/aa8fb6b3-2bed-4144-b1c6-8a20f36f6c97/iso-23874-2006)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/aa8fb6b3-2bed-4144-b1c6-8a20f36f6c97/iso-23874-2006>



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

ISO 23874:2006

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/aa8fb6b3-2bed-4144-b1c6-8a20f36f6c97/iso-23874-2006>



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2006, Publié en Suisse

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Ch. de Blandonnet 8 • CP 401  
CH-1214 Vernier, Geneva, Switzerland  
Tel. +41 22 749 01 11  
Fax +41 22 749 09 47  
copyright@iso.org  
www.iso.org

## Sommaire

Page

<b>Avant-propos</b> .....	<b>iv</b>
<b>1</b> <b>Domaine d'application</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Références normatives</b> .....	<b>1</b>
<b>3</b> <b>Principe</b> .....	<b>1</b>
<b>4</b> <b>Matériaux</b> .....	<b>2</b>
<b>5</b> <b>Appareillage</b> .....	<b>3</b>
<b>6</b> <b>Exigences relatives à la performance</b> .....	<b>3</b>
<b>7</b> <b>Échantillonnage</b> .....	<b>3</b>
<b>8</b> <b>Mode opératoire analytique</b> .....	<b>4</b>
8.1    Constituants majeurs.....	4
8.2    Hydrocarbures supérieurs.....	4
8.2.1    Étape 1 — Fidélité.....	4
8.2.2    Étape 2 — Facteurs de réponse relatifs.....	4
8.2.3    Étape 3 — Validation des données relatives aux fractions.....	5
8.2.4    Étape 4 — Introduction de l'échantillon.....	7
8.2.5    Étape 5 — Calcul de la composition.....	7
8.2.6    Étape 6 — Calcul de l'incertitude sur la composition.....	7
<b>9</b> <b>Méthodes d'essai</b> .....	<b>7</b>
9.1    Introduction de l'échantillon.....	7
9.2    Calcul de la composition.....	8
9.3    Calcul des quantités et des propriétés des fractions.....	8
9.3.1    Calcul des quantités des fractions.....	8
9.3.2    Calcul des propriétés des fractions.....	9
<b>10</b> <b>Incertitude sur la composition</b> .....	<b>9</b>
<b>11</b> <b>Calcul de la température de rosée</b> .....	<b>10</b>
<b>12</b> <b>Contribution de l'incertitude analytique à la température de rosée</b> .....	<b>10</b>
<b>Annexe A</b> (informative) <b>Conditions analytiques type pour une analyse de C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub></b> .....	<b>11</b>
<b>Annexe B</b> (informative) <b>Validation des données des fractions</b> .....	<b>13</b>
<b>Annexe C</b> (informative) <b>Fidélité du rapport des aires</b> .....	<b>17</b>
<b>Annexe D</b> (informative) <b>Recommandations relatives à l'introduction des échantillons</b> .....	<b>21</b>
<b>Annexe E</b> (informative) <b>Calcul des quantités des fractions, des points d'ébullition et des incertitudes sur les constituants</b> .....	<b>23</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>26</b>

## 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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir [www.iso.org/directives](http://www.iso.org/directives)).

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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir [www.iso.org/brevets](http://www.iso.org/brevets)).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: [www.iso.org/iso/fr/avant-propos.html](http://www.iso.org/iso/fr/avant-propos.html)

L'ISO 23874 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 193, *Gaz naturel*, sous-comité SC 1, *Analyse du gaz naturel*.

# Gaz naturel — Exigences de chromatographie en phase gazeuse pour le calcul du point de rosée hydrocarbures

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale décrit les exigences de performance applicables à l'analyse de gaz naturel traité de qualité transport ou réseau avec suffisamment de détails pour pouvoir calculer le point de rosée hydrocarbures au moyen d'une équation d'état appropriée. Elle peut être appliquée aux gaz dont la température de rosée maximale (cricondentherm) se situe entre 0 °C et -50 °C. Les pressions de calcul de ces points de rosée varient de 2 MPa (20 bar) à 5 MPa (50 bar). Les constituants majeurs sont mesurés suivant l'ISO 6974, les gammes de constituants pouvant être mesurés étant telles que définies dans cette norme (ISO 6974-1). Le mode opératoire décrit ici couvre le mesurage des hydrocarbures de C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub>. Le *n*-pentane, dont la mesure quantitative s'effectue suivant l'ISO 6974 (toutes parties), sert de composé pont et tous les hydrocarbures en C<sub>6</sub> et supérieurs sont mesurés par rapport au *n*-pentane.

## 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 s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 6974-1, *Gaz naturel — Détermination de la composition et de l'incertitude associée par chromatographie en phase gazeuse — Partie 1: Lignes directrices générales et calcul de la composition*

ISO 6974-2, *Gaz naturel — Détermination de la composition et de l'incertitude associée par chromatographie en phase gazeuse — Partie 2: Calculs d'incertitude*

ISO 6974-3, *Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse — 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*

ISO 6974-4, *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 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*

ISO 6974-5, *Gaz naturel — Détermination de la composition et de l'incertitude associée par chromatographie en phase gazeuse — Partie 5: Méthode isotherme pour l'azote, le dioxyde de carbone, les hydrocarbures C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> et C<sub>6+</sub>*

ISO 6974-6, *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*

ISO 6975, *Gaz naturel — Analyse étendue — Méthode par chromatographie en phase gazeuse*

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

## 3 Principe

Pour les mélanges d'hydrocarbures gazeux tels que le gaz naturel, la limite des phases ou courbe de rosée séparant le gaz monophasique des mélanges gaz-liquide est une fonction complexe de la pression, de la température et de la composition. Pour une composition donnée, la pression à laquelle la température de rosée atteint son maximum est intermédiaire entre les pressions de transport et de

distribution. L'analyse doit être exhaustive pour les constituants inertes et les hydrocarbures jusqu'à C<sub>12</sub>. L'hélium, l'hydrogène, l'eau et les composés soufrés n'ont pas besoin d'être mesurés sauf dans le cas où la fraction molaire de l'un de ces constituants dépasse 0,01.

L'analyse doit être conduite en deux parties. Les constituants majeurs (azote, dioxyde de carbone et hydrocarbures de C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>) doivent être analysés suivant l'ISO 6974 (toutes parties). Les hydrocarbures supérieurs (C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub>) doivent être analysés pour satisfaire aux exigences données par la présente norme. Cela permet d'étendre aux hydrocarbures supérieurs la traçabilité des mesurages conformément à l'ISO 6974 (toutes parties).

Il n'est pas possible d'identifier tous les hydrocarbures supérieurs mesurés, ni de préparer un mélange gazeux de référence qui contienne un grand nombre de représentants de ces hydrocarbures supérieurs. Les données analytiques sont par conséquent manipulées en prenant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices:

- un nombre d'atomes de carbone ou une masse molaire sont attribués aux constituants non identifiés, en fonction de leur position, sur le chromatogramme, par rapport aux *n*-alcane identifiés;
- les alcanes ayant un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à 7 sont rassemblés par nombre d'atomes de carbone et traités comme des fractions lors de leur utilisation dans le calcul du point de rosée;
- les points d'ébullition moyens et les masses volumiques moyennes des fractions sont calculés à partir des points d'ébullition individuels et des quantités des constituants qui les composent; les points d'ébullition individuels sont calculés par interpolation entre les *n*-alcane qui entourent le constituant considéré<sup>[1]</sup>;
- les constituants des échantillons sont quantifiés par comparaison avec le *n*-pentane mesuré conformément à l'ISO 6974 (toutes parties), en utilisant des facteurs de réponse relatifs basés sur le nombre d'atome de carbone qui aura été attribué à ces constituants.

NOTE Lors de l'utilisation de l'ISO 6974 (toutes parties), le *n*-pentane peut être mesuré comme un constituant direct également présent dans le mélange de gaz étalon, ou comme un constituant indirect en utilisant le facteur de réponse relatif d'un autre constituant du mélange de gaz étalon (le *n*-butane, par exemple). Dans les deux cas, l'incertitude sur la quantité de *n*-pentane peut être calculée conformément à l'ISO 6974-2.

## 4 Matériaux

**4.1 Mélange gazeux de référence certifié pour les constituants majeurs (CRM1)**, tel que requis pour l'ISO 6974 (toutes parties).

Suivant la plage de travail et la précision exigée, plusieurs CRM pourront se révéler nécessaires.

**4.2 Mélange gazeux de référence certifié pour les hydrocarbures supérieurs (CRM2)**, contenant au minimum: *n*-pentane, *n*-hexane, benzène, cyclohexane, *n*-heptane, toluène, méthylcyclohexane et *n*-octane. Il convient idéalement que le CRM2 contienne également du *n*-nonane, *n*-décane, *n*-undécane et *n*-dodécane dans du méthane.

Les fractions molaires des constituants du CRM2 doivent être choisies de manière appropriée pour l'application, à condition que le mélange soit stable et ne risque pas de condenser tant pendant le stockage qu'en cours d'utilisation.

## 5 Appareillage

**5.1 Système de mesurage pour les constituants majeurs**, comprenant une unité d'introduction et de transfert des échantillons, une unité de séparation, une unité de détection, un intégrateur et un système de traitement des données, pouvant satisfaire aux exigences analytiques décrites en [6.1](#).

L'ISO 6974 (toutes parties) décrit le matériel approprié pour cette partie de l'analyse.

**5.2 Système de mesurage pour les hydrocarbures supérieurs**, comprenant une unité d'introduction et de transfert des échantillons, une unité de séparation, une unité de détection, un intégrateur et un système de traitement des données, pouvant satisfaire aux exigences analytiques décrites en [6.2](#).

L'[Annexe A](#) décrit un système dont le caractère approprié a été démontré. Il incombe à l'utilisateur de démontrer également dans chaque cas le caractère approprié du système choisi.

## 6 Exigences relatives à la performance

**6.1 Constituants majeurs**: les performances du système de mesurage des constituants majeurs doivent être telles que décrites dans l'ISO 6974.

**6.2 Hydrocarbures supérieurs**: le système de mesurage des hydrocarbures supérieurs doit respecter les exigences suivantes:

- l'aptitude à mesurer les alcanes jusqu'au *n*-dodécane inclus;
- l'aptitude à mesurer les alcanes individuellement à une concentration au moins égale à une fraction molaire de 0,000 0001 (0,1 ppm<sup>1</sup>);
- l'aptitude à distinguer et mesurer le benzène, le toluène, le cyclohexane et le méthylcyclohexane en tant que constituants individuels;
- l'utilisation d'un système de détection pouvant, au moins en principe, mesurer tous les hydrocarbures de la gamme C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub>;
- l'utilisation d'un système de détection offrant une réponse prévisible pour les hydrocarbures, basée sur leur masse ou teneur en carbone, de sorte que des constituants non identifiés de masse molaire ou de nombre d'atomes de carbone connus puissent être mesurés relativement à d'autres constituants connus de l'échantillon ou du gaz d'étalonnage.

NOTE 1 Le système de détection sera très probablement un détecteur à ionisation de flamme (FID);

- l'utilisation d'un mode opératoire de séparation tel que les points d'ébullition des constituants non identifiés puissent être calculés par interpolation entre ceux de *n*-alcanes connus.

NOTE 2 L'augmentation constante de la température de la colonne pendant la durée de l'analyse (programmation linéaire en température) permettra une telle interpolation.

NOTE 3 L'[Annexe A](#) décrit une configuration qui s'est révélée appropriée pour les exigences données en [6.2](#).

## 7 Échantillonnage

Procéder à un échantillonnage représentatif de manière que l'échantillon représente le gaz, et en particulier les hydrocarbures supérieurs, au moment du prélèvement. Le prélèvement et le transfert des échantillons doivent s'effectuer conformément à l'ISO 10715.

---

1) Le ppm est une unité dépréciée.

## 8 Mode opératoire analytique

### 8.1 Constituants majeurs

Suivre le mode opératoire décrit dans l'ISO 6974 (toutes parties).

### 8.2 Hydrocarbures supérieurs

Le mode opératoire analytique comprend les étapes suivantes. Toutes ces étapes sans exception doivent être suivies lors de la première utilisation de la méthode; quelques-unes seulement lorsque des modifications du matériel invalident des données de mesure historiques. En utilisation normale, certaines étapes peuvent être ignorées à condition que les modes opératoires et matériels restent sous contrôle statistique.

#### 8.2.1 Étape 1 — Fidélité

Étant donné que les informations quantitatives sont obtenues par comparaison de la réponse des constituants inconnus à celle du *n*-pentane, mesurée conformément à l'ISO 6974 (toutes parties), les informations pertinentes sur la fidélité sont celles relatives aux rapports des réponses de ces constituants sur la réponse du *n*-pentane.

- Répéter plusieurs fois l'analyse sur du gaz naturel type, et calculer pour chacune de ces analyses le rapport de l'aire de chaque pic sur l'aire du pic de *n*-pentane. Pour chaque pic, calculer la moyenne et l'écart-type des rapports à partir de toutes les analyses;
- lorsque les données des constituants doivent être additionnées en groupes ou fractions (voir 9.3), calculer le rapport de l'aire totale des pics pour cette fraction ou ce groupe sur l'aire du pic de *n*-pentane. Calculer la moyenne et l'écart-type des rapports pour chaque fraction;
- convertir les deux séries de données (moyenne et écart-type) en logarithmes népériens, tracer le logarithme népérien de l'écart-type,  $\ln s$ , en fonction du logarithme népérien du rapport des aires,  $\ln R_A$ , et effectuer une analyse de régression du premier ordre sur les données. Un exemple pratique est donné à l'Annexe C;
- calculer l'intervalle de confiance à 95 % pour la droite de régression et le reporter sur le même graphe. Choisir des valeurs de  $a$  et  $b$  dans l'Équation (1) par tâtonnement ou erreur telles que:

$$\ln s = a + b \times R_A \quad (1)$$

la droite qui en résulte soit proche de la droite correspondant à la limite supérieure de l'intervalle de confiance à 95 % (voir Annexe C). Cette droite définit à présent la fidélité du mesurage, suivant l'Équation (2):

$$s = \exp(a + b \times R_A) \quad (2)$$

- Cet écart-type représente l'incertitude-type pour chaque pic ou fraction.

#### 8.2.2 Étape 2 — Facteurs de réponse relatifs

Lors de l'utilisation d'un détecteur à ionisation de flamme, les facteurs de réponse relatifs,  $F_{RR}$ , sont présumés proportionnels au nombre d'atomes de carbone. Cela est vrai dans la plupart des cas, cependant des écarts par rapport aux conditions de fonctionnement idéales peuvent fausser cette hypothèse, qu'il faut donc vérifier. Cela est d'autant plus important pour d'autres types de détecteurs. Le mode opératoire ci-dessous utilise la composition connue du CRM2 pour vérifier les facteurs de réponse relatifs. Le résultat le plus probable est que les facteurs s'avèrent directement proportionnels au nombre d'atomes de carbone. L'incertitude de validation de ce résultat doit cependant être prise en compte dans le calcul de l'incertitude globale. Le constituant de référence étant le *n*-pentane, il est

commode d'exprimer le facteur de réponse comme un facteur de réponse relatif réduit,  $F_{RR,C}$ , à celui du  $n$ -pentane.

- Répéter plusieurs fois (5 minimum) l'analyse avec le CRM2. Mesurer l'aire moyenne du pic pour chaque constituant, ainsi que les écarts-types correspondants;
- Calculer le facteur de réponse relatif réduit pour chaque constituant,  $i$ , suivant l'Équation (3):

$$F_{RR,Ci} = \frac{5 \times \bar{A}_i \times c_{k,nC5}}{N \times \bar{A}_{nC5} \times c_{k,i}} \quad (3)$$

où

$\bar{A}_i$  est l'aire moyenne du pic du composant  $i$ ;

$\bar{A}_{nC5}$  est l'aire moyenne du pic  $n$ -C5;

$c_{k,i}$  est la concentration connue du composant  $i$ ;

$c_{k,nC5}$  est la concentration connue de  $n$ -C5;

$N$  est le nombre d'atomes de carbone du composant  $i$ ;

5 est le nombre d'atomes de carbone de  $n$ -C5 ( $n$ -pentane).

L'Équation (3) peut également être exprimée en utilisant les rapports d'aires, suivant l'Équation (4):

$$F_{RR,Ci} = \frac{5 \times \bar{R}_{A,i:nC5} \times c_{k,nC5}}{N \times c_{k,i}} \quad (4)$$

où  $\bar{R}_{A,i:nC5}$  est l'aire moyenne du pic du composant  $i$  à  $n$ -C5. Il convient que les valeurs de  $F_{RR,C}$  soient très proches de 1;

- Calculer le facteur de réponse relatif réduit moyen pour chaque constituant, ainsi que l'écart-type de cette valeur. L'incertitude sur le  $F_{RR,C}$  utilise ces valeurs d'écarts-types ainsi que les incertitudes sur les données de composition du CRM2. L'incertitude globale du  $F_{RR,C}$  est calculée à partir des moyennes des valeurs pour les constituants individuels.

### 8.2.3 Étape 3 — Validation des données relatives aux fractions

Les gaz inertes et les hydrocarbures jusqu'à l'hexane peuvent être mesurés sans ambiguïté et utilisés dans le logiciel de calcul. Au-delà, les  $n$ -alcane jusqu'à  $C_{12}$ , le benzène, le toluène, le cyclohexane et le méthylcyclohexane peuvent être identifiés, mais les autres hydrocarbures en général ne peuvent être ni clairement identifiés ni mesurés, en raison du recouvrement important observé entre isomères et du manque de données de rétention fiables. Même lorsque des isomères individuels peuvent être identifiés, il est peu probable que leurs propriétés critiques, nécessaires pour le calcul, soient incluses dans la base de données du logiciel.

Les constituants mesurés mais non identifiés sont additionnés en fractions ou en groupes par nombre d'atomes de carbone. Ainsi, les constituants élués après le  $n$ -C<sub>6</sub> et jusqu'au  $n$ -C<sub>7</sub> inclus, hormis le benzène et le cyclohexane, sont additionnés en tant que fraction C<sub>7</sub> (FR7). Le point d'ébullition moyen et la densité moyenne de ce groupe sont calculés (voir 9.3.2) et utilisés par le logiciel pour calculer les propriétés critiques appropriées pour la fraction. Deux contrôles sont effectués à ce stade pour s'assurer que les données de la fraction sont une approximation aussi juste que possible, et estimer les incertitudes rentrant en jeu. Ces contrôles sont les suivants:

- comparer les points d'ébullition attribués et «vrais»; et
- démontrer la validité de l'interpolation linéaire.

**8.2.3.1 Comparaison des points d'ébullition**

La séparation permet de distinguer facilement les *n*-alcane, composés dont les propriétés sont bien connues. Ils sont donc pris comme base pour la vérification des valeurs de point d'ébullition. En utilisant une analyse existante et complète, calculer les quantités des fractions C<sub>7</sub> à C<sub>12</sub>, lorsqu'elles sont mesurables, conformément à 9.3.1. Identifier le *n*-alcane équivalent à chaque fraction et calculer à partir de là le point de rosée. Renommer alors le groupe des C<sub>7</sub> en fraction (FR7) plutôt qu'en *n*-C<sub>7</sub>, et lui attribuer le point d'ébullition et la densité du *n*-alcane. Calculer de nouveau le point de rosée.

Il est probable que ce point de rosée pour la fraction soit légèrement différent du point de rosée du *n*-alcane. Ajuster la valeur du point de rosée jusqu'à ce qu'il soit en accord avec le point de rosée du *n*-alcane. Ce point d'ébullition ajusté, T<sub>BP,a</sub>, fournit la meilleure approximation lors de la comparaison de la propriété de la fraction avec celle du *n*-alcane. Répéter cette substitution pour chaque *n*-alcane pris séparément, et noter à chaque fois le point d'ébullition ajusté. Inclure la fraction en C<sub>6</sub> et *n*-C<sub>6</sub>. Même s'il est probable que les constituants en C<sub>6</sub> soient mesurés individuellement, le point d'ébullition ajusté de *n*-C<sub>6</sub> est nécessaire pour pouvoir calculer les propriétés de la fraction C<sub>7</sub> en 9.3.2.

Une fois ces points d'ébullition ajustés définis (ils pourront parfois coïncider avec les valeurs «vraies»), définir tous les groupes par nombre d'atomes de carbone en tant que fractions dotées à chaque fois de ces points d'ébullition ajustés. Calculer de nouveau le point de rosée. La différence entre cette dernière valeur de point de rosée et celle trouvée en considérant chaque groupe comme le *n*-alcane équivalent constitue la valeur de l'incertitude.

NOTE Un exemple de ces calculs est donné à l'Annexe B.

**8.2.3.2 Interpolation**

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

Les points d'ébullition des fractions sont calculés suivant l'hypothèse selon laquelle les points d'ébullition des constituants individuels non identifiés peuvent être calculés par interpolation linéaire entre les valeurs des *n*-alcane qui entourent ces constituants. Cela est vérifié grâce aux données connues pour les *n*-alcane. Le point d'ébullition du *n*-C<sub>8</sub> est calculé par interpolation entre les valeurs connues (points d'ébullition ajustés) pour *n*-C<sub>7</sub> et *n*-C<sub>9</sub>, puis il est comparé au point d'ébullition ajusté du *n*-C<sub>8</sub> établi en 8.2.3.1. Le point d'ébullition calculé du *n*-alcane est calculé suivant l'Équation (5):

$$T_{BP,cal,n-Cx} = T_{BP,a,n-Cx-1} + \frac{(t_{R,n-Cx} - t_{R,n-Cx-1}) \times (T_{BP,a,n-Cx+1} - T_{BP,a,n-Cx-1})}{(t_{R,n-Cx+1} - t_{R,n-Cx-1})} \tag{5}$$

où

- t*<sub>R,i</sub> est le temps de rétention du constituant *i* dans l'échantillon;
- T<sub>BP,a,n-Ci</sub> est le point d'ébullition ajusté du *n*-alcane *i* dans l'échantillon.

Le même principe s'applique aux autres *n*-alcane lorsque l'interpolation est possible. Pour chaque *n*-alcane, la différence entre le point d'ébullition calculé et le point d'ébullition ajusté établi en 8.2.3.1 est enregistrée. L'incertitude sur le point d'ébullition due à l'interpolation est calculée comme étant la moyenne des valeurs absolues des différences entre les points d'ébullition calculés et ajustés pour *n*-C<sub>8</sub>, *n*-C<sub>9</sub>, *n*-C<sub>10</sub> et *n*-C<sub>11</sub>.

La sensibilité du point de rosée calculé à ces incertitudes sur les points d'ébullition est ensuite calculée. On utilise pour cela les données analytiques utilisées en 8.2.3.1, les points d'ébullition des fractions étant basés sur les points d'ébullition ajustés des *n*-alcane calculés comme indiqué en 9.3.2. Le point de rosée est calculé à partir de cette analyse. Chaque point d'ébullition de fraction est ensuite augmenté de l'incertitude sur le point d'ébullition calculée ci-dessus, et le point de rosée recalculé. La différence entre les deux valeurs de points de rosée représente l'incertitude associée à l'interpolation.

NOTE Un exemple de ces calculs est donné à l'Annexe B.

#### 8.2.4 Étape 4 — Introduction de l'échantillon

Introduire l'échantillon conformément à [9.1](#).

#### 8.2.5 Étape 5 — Calcul de la composition

Calculer la composition des constituants individuels et des fractions conformément à [9.2](#).

#### 8.2.6 Étape 6 — Calcul de l'incertitude sur la composition

Calculer l'incertitude sur la composition conformément à [l'Article 10](#).

### 9 Méthodes d'essai

#### 9.1 Introduction de l'échantillon

Pour réduire au minimum les surfaces sur lesquelles les hydrocarbures supérieurs pourraient s'adsorber, le raccordement à la bouteille de l'échantillon peut consister en un robinet doseur ou un robinet à pointeau équipé de tubes à faible volume mort. Si ce type d'équipement n'est pas disponible, utiliser un détendeur à faible volume interne doté d'un diaphragme en acier inoxydable et dépourvu de tout matériau plastique au contact du gaz échantillon.

Si la température du gaz dans la canalisation d'origine de l'échantillon est connue, prendre soin de chauffer la bouteille et le tube de raccordement au détendeur ou au robinet à pointeau à au moins 10 °C au-dessus de la température du gaz. Le cas échéant, il convient de chauffer la bouteille pendant au moins 4 h avant utilisation. Le chauffage du tube de raccordement peut s'effectuer uniquement au moment de l'utilisation. En aval du détendeur ou du robinet à pointeau, le gaz est proche de la pression atmosphérique et il n'est pas nécessaire de chauffer.

Purger le robinet d'échantillonnage et le tube de raccordement avec un faible débit (environ 10 ml/min) de gaz échantillon, pendant 5 min à 10 min. Le volume écoulé doit être au moins 20 fois le volume de la boucle d'échantillonnage et du tube de raccordement. Injecter l'échantillon. Si l'analyseur offre la possibilité d'arrêter le débit d'échantillon avant injection, un moyen permettant de purger le gaz vers une ligne de dérivation doit être prévu lorsqu'un robinet à pointeau ou un robinet doseur sont utilisés pour contrôler le débit d'échantillon. Lorsque des analyses doivent être répétées, continuer à faire passer l'échantillon dans la boucle d'échantillonnage et le tube de raccordement pendant la durée de l'analyse.

NOTE [L'Annexe D](#) montre des exemples de raccordement qui se sont montrés satisfaisants.

## 9.2 Calcul de la composition

Les constituants sont mesurés relativement au pic du *n*-pentane. La quantité de *n*-pentane est déterminée par analyse conformément à l'ISO 6974 (voir 8.1). La quantité de chaque constituant,  $c_i$ , est calculée suivant l'Équation (6).

$$c_i = \frac{5 \times R_i \times c_{n-C5} \times F_{RR,C,i,n-C5}}{N \times R_{n-C5}} \quad (6)$$

où

- $R_i$  est la réponse de l'instrument au constituant  $i$  dans l'échantillon;
- $R_{n-C5}$  est la réponse de l'instrument au *n*-pentane dans l'échantillon;
- $c_{n-C5}$  est la quantité de *n*-pentane dans l'échantillon, déterminée conformément à l'ISO 6974;
- $F_{RR,C,i,n-C5}$  est le facteur de réponse relatif réduit du constituant  $i$  par rapport à celui du *n*-pentane;
- $N$  est le nombre d'atomes de carbone du constituant  $i$ .

## 9.3 Calcul des quantités et des propriétés des fractions

Hormis ceux correspondant aux *n*-alcane, benzène, toluène, cyclohexane et méthylcyclohexane, la plupart des pics mesurés dans la région C<sub>7</sub> à C<sub>12</sub> du chromatogramme sont non identifiés. Il est possible de les prendre en compte en appliquant l'hypothèse couramment acceptée selon laquelle tous les constituants (à l'exception des composés aromatiques et de certains cycloalcanes) élués entre les *n*-alcane  $n-C_x$  et  $n-C_{x+1}$  sont des isoalcanes à  $x+1$  atomes de carbone. Cela signifie que le même nombre d'atomes de carbone peut être appliqué à ces constituants que celui du  $n-C_{x+1}$ , et qu'il est possible de déterminer des valeurs quantitatives pour les constituants non identifiés.

Ces constituants non identifiés sont additionnés en fractions par nombre d'atomes de carbone. Ces fractions peuvent être utilisées dans une équation d'état utilisée pour le calcul du point de rosée, de la même manière que les constituants individuels identifiés. Les propriétés critiques des constituants individuels sont disponibles dans la base de données couplée à l'équation d'état, tandis que celles des fractions peuvent être calculées à partir des points d'ébullition moyens et des masses volumiques moyennes des fractions.

### 9.3.1 Calcul des quantités des fractions

Les pics individuels mesurés sur le chromatogramme sont calculés suivant 9.2, en prenant les nombres d'atomes de carbone appropriés choisis comme décrit en 9.3. Les quantités calculées pour les pics non identifiés élués juste après  $n-C_x$  et jusqu'au  $n-C_{x+1}$  inclus sont additionnés et le total est attribué à la fraction  $x + 1$ . Tout pic identifié séparément dans cette région, par exemple le benzène et le cyclohexane pour la fraction C<sub>7</sub>, et le toluène et le méthylcyclohexane pour la fraction C<sub>8</sub>, sont exclus de cette sommation puisqu'il en est tenu compte individuellement.

NOTE Un exemple pratique de ce calcul est donné à l'Annexe E.