NORME INTERNATIONALE

ISO 16960

Première édition
2014-10-01

Gaz naturel — Détermination des composés soufrés — Détermination de la teneur totale en soufre par microcoulométrie oxydante

Natural gas — Determination of sulfur compounds — Determination of total sulfur by oxidative microcoulometry method

Numéro de référence
ISO 16960:2014(F)

© ISO 2014



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2014

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
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

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos ..... **iv**
Introduction ..... **v**
1 Domaine d'application **1**
2 Références normatives **1**
3 Principe de l'essai **1**
4 Réactifs **1**
5 Appareillage **2**
5.1 Convertisseur 2
5.2 Cellule de titrage 2
5.3 Microcoulomètre 2
5.4 Régulateur de débit 2
5.5 Agitateur électromagnétique 2
5.6 Seringue médicale 2
5.7 Fiole jaugée 2
6 Préparation de l'essai **2**
6.1 Préparation de l'électrolyte 2
6.2 Echantillon de référence 3
6.3 Installation de l'appareillage 3
6.4 Préparation de l'instrument 3
6.5 Vérification et ajustement de l'instrument 3
6.6 Détermination du taux de conversion du soufre 3
7 Mode opératoire **4**
7.1 Echantillonnage 4
7.2 Injection d'échantillon et mesure 4
8 Calcul **5**
8.1 Conversion du volume 5
8.2 Calcul de la concentration massique de soufre total dans l'échantillon de gaz 6
9 Précision **6**
9.1 Généralités 6
9.2 Répétabilité 6
Bibliographie **7**

© ISO 2014 – Tous droits réservés

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, 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 sur la liste ISO des déclarations de brevets reçues, www.iso.org/brevets.

Les éventuelles appellations commerciales utilisées dans le présent document sont données pour information à l'intention des utilisateurs et ne constituent pas une approbation ou une recommandation.

Pour une explication de la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, aussi bien que pour des informations au-sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'OMC concernant les obstacles techniques au commerce (OTC) voir le lien suivant: Foreword - Supplementary information.

L'ISO 16960 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 193, *Gaz naturel*, sous-comité SC 1, *Analyse du gaz naturel*.

 © ISO 2014 – Tous droits réservés

Introduction

Trois méthodes existent déjà comme Normes internationales pour la détermination de la teneur totale en soufre dans le gaz naturel:

— ISO 6326-3, Gaz naturel — Détermination des composés soufrés — Partie 3: Détermination du sulfure d'hydrogène, des thiols et du sulfure de carbonyle par potentiométrie;

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

— ISO 19739, Gaz naturel — Détermination des composés soufrés par chromatographie en phase gazeuse.

© ISO 2014 – Tous droits réservés

Gaz naturel — Détermination des composés soufrés — Détermination de la teneur totale en soufre par microcoulométrie oxydante

AVERTISSEMENT — L'utilisation de cette Norme internationale peut impliquer des matières, opérations et équipements dangereux. Cette Norme internationale ne prétend pas traiter de toutes les questions de sécurité associées à son utilisation. Il est de la responsabilité de l'utilisateur de cette Norme internationale d'établir des pratiques appropriées pour la sécurité et la santé et de déterminer l'applicabilité des restrictions réglementaires avant son application.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode de détermination de la teneur totale en soufre dans la plage de 1 mg/m^3 à 200 mg/m^3 dans les canalisations de gaz naturel par microcoulométrie oxydante. Le gaz naturel avec des teneurs en soufre supérieures à 200 mg/m^3 peut être analysé après dilution appropriée avec un solvant exempt de soufre.

2 Références normatives

Les documents suivants, en totalité ou en partie, sont référencés normativement dans le présent document et sont indispensables pour son application. 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 3696, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai*

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

ISO 6144, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthode volumétrique statique*

ISO 6146, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthode par voie manométrique*

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

3 Principe de l'essai

Un échantillon de gaz contenant du soufre est mélangé avec de l'oxygène dans un four tubulaire en quartz de manière à convertir les composés soufrés en dioxyde de soufre par pyrolyse oxydante. Le dioxyde de soufre obtenu entre dans la cellule de titration avec du gaz vecteur et réagit avec l'iode qu'elle contient. L'iode consommé est complété par l'électrolyse de l'iodure de potassium. Conformément à la loi de Faraday sur l'électrolyse, la concentration de soufre dans l'échantillon de gaz peut être calculée à partir de la quantité électrique consommée par électrolyse et corrigée par rapport à un échantillon étalon de référence.

4 Réactifs

4.1 Eau d'essai, conforme aux exigences du Niveau 3 de l'ISO 3696.

4.2 Acide acétique glacial, réactif analytique.

© ISO 2014 – Tous droits réservés

4.3 Iodure de potassium, réactif analytique.

4.4 Oxygène, pureté minimale de 99,99 % (en fraction volumique), fraction volumique maximum de gaz contenant du soufre 0,01 % (en fraction volumique).

4.5 Gaz vecteur, argon, hélium ou azote avec une pureté minimale de 99,99 % (en fraction volumique), fraction volumique maximum de gaz contenant du soufre 0,01 % (en fraction volumique).

5 Appareillage

5.1 Convertisseur

Il y a trois sections indépendantes de chauffage dans un convertisseur: la section de préchauffage (800 °C ± 20 °C), la section de combustion (900 °C ± 20 °C) et la section de sortie (800 °C ± 20 °C).

5.2 Cellule de titrage

Installer une paire d'électrodes d'électrolyse et une paire d'électrodes indicateur-référence dans la cellule.

5.3 Microcoulomètre

L'électrolyse commence automatiquement, lorsqu'il y a diminution de la concentration de l'iode causée par la présence de dioxyde de soufre dans la cellule de titration, pour maintenir la concentration de l'iode à son niveau initial. Le microcoulomètre peut enregistrer automatiquement la durée et l'intensité de l'électrolyse et directement afficher la teneur en soufre.

5.4 Régulateur de débit

Fournit les débits spécifiés à la sortie.

5.5 Agitateur électromagnétique

Fournit les taux de rotation spécifiés dans la cellule de titration.

5.6 Seringue médicale

Seringues étanches à l'air de volumes de 0,25 ml, 1 ml, 2 ml et 5 ml. Les volumes délivrés par les seringues doivent être étalonnés par pesée de l'eau pure avant la première utilisation. Un étalonnage périodique peut être nécessaire par la suite.

5.7 Fiole jaugée

Un flacon volumétrique étalon de laboratoire, d'un volume nominal de 25 ml.

6 Préparation de l'essai

6.1 Préparation de l'électrolyte

Peser 0,5 g d'iodure de potassium, le dissoudre dans 100 ml d'eau, ajouter 5 ml d'acide acétique glacial, puis diluer le solvant à 1 L avec de l'eau. L'électrolyte doit être stocké dans un flacon de réactif brun. La période de validité est de trois mois.

© ISO 2014 – Tous droits réservés

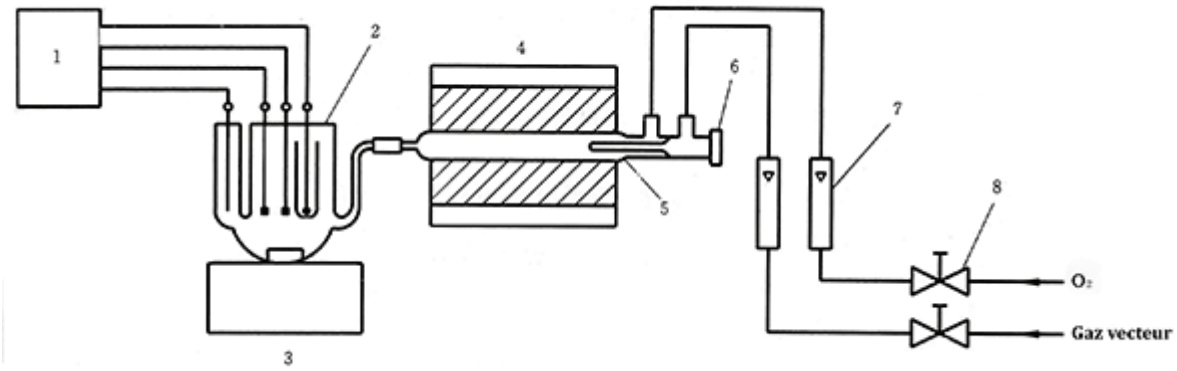
6.2 Echantillon de référence

Utiliser des mélanges gazeux d'étalonnage de composés soufrés préparés selon l' ISO 6142, l'ISO 6144, ou l'ISO 6146. La concentration de soufre dans les mélanges gazeux d'étalonnage doit être proche de celle de l'échantillon testé.

Il est recommandé que les composés soufrés dans le mélange gazeux d'étalonnage soient du sulfure d'hydrogène (H_2S) dans une patrice de méthane.

6.3 Installation de l'appareillage

Installer l'appareil en suivant les instructions. Raccorder le tube de gaz vecteur et le tube d'oxygène. Un exemple de microcoulomètre oxydant typique est donné dans la Figure 1.



Légende

1 microcoulomètre
2 cellule de titration
3 agitateur électromagnétique
4 four de reformage
5 four tubulaire en quartz
6 orifice d'injection
7 débitmètre
8 vanne

Figure 1 — Montage microcoulométrique typique

6.4 Préparation de l'instrument

Remplacer le bouchon de caoutchouc de silicone dans l'orifice d'injection. Réguler le débit du gaz vecteur et d'oxygène aux valeurs spécifiées par l'appareil. Ensuite, ouvrir l'agitateur électromagnétique, régler la vitesse d'agitation pour produire un tourbillon léger dans l'électrolyte.

6.5 Vérification et ajustement de l'instrument

Vérifier et ajuster tous les paramètres de fonctionnement selon les exigences de la notice de l'instrument.

6.6 Détermination du taux de conversion du soufre

Installer le logiciel du microcoulomètre et afficher le taux de conversion en utilisant un logiciel informatique, généralement installé sur un ordinateur personnel (PC), adapté au microcoulomètre utilisé.

© ISO 2014 – Tous droits réservés

6.6.1 Echantillonnage et injection

Prélever des échantillons après rinçage de la seringue avec l'échantillon gazeux de référence à quatre ou cinq reprises. Le piston de la seringue doit être poussé à l'échelle requise par la pression du gaz dans la bouteille lors de l'échantillonnage. Insérer la seringue dans l'orifice d'injection, la vitesse d'injection est d'environ 0,15 ml/s à 0,2 ml/s, le volume d'injection est généralement de 0,25 ml à 5 ml.

6.6.2 Mesurages

Mettre l'appareil en mode facteur de correction. Saisir la concentration de l'échantillon de référence et le volume d'injection. Effectuer la détermination du taux de conversion du microcoulomètre en injectant un échantillon de référence conformément à la méthode décrite en 6.6.1. Le taux de conversion du soufre affiché sur l'instrument peut être utilisé lorsque l'écart-type relatif de cinq taux de conversion consécutifs est inférieur ou égal à 2 %, prendre la moyenne de ces cinq valeurs consécutives comme le taux de conversion de l'instrument utilisé pour les mesurages.

Dans le cas où le taux de conversion est inférieur à 75 % (F dans la Formule (3), 2 décimales), il est nécessaire d'identifier le motif [2][3].

7 Mode opératoire

7.1 Echantillonnage

7.1.1 Echantillonnage à partir de canalisations de gaz naturel

L'échantillonnage doit être conforme à l'ISO 10715.

7.1.2 Echantillonnage à partir de bouteilles de gaz

L'analyse doit être effectuée dès que possible après la réception des échantillons. Le prélèvement doit être effectué conformément à 6.6.1.

7.2 Injection d'échantillon et mesure

Modifier le mode de mesure en état de mesure d'échantillon. Saisir les paramètres de volume dans le logiciel du microcoulomètre (ramenés aux conditions de référence). Effectuer la détermination du taux de conversion du microcoulomètre en injectant un échantillon de référence conformément à la méthode décrite en 6.6.1. Le taux de conversion du soufre affiché sur l'instrument peut être utilisé. Le taux de conversion du soufre et la masse de soufre de l'échantillon peuvent être affichés sur l'instrument. Effectuer la mesure à deux reprises, en prenant la moyenne des deux résultats de mesure.

© ISO 2014 – Tous droits réservés

8 Calcul

8.1 Conversion du volume

8.1.1 Volume de l'échantillon de gaz à l'état sec

Le volume de l'échantillon de gaz à l'état sec est calculé par la Formule (1):

$$V_{\mathrm{n}} = V \frac{P - P_{\mathrm{v}}}{P_{\mathrm{ref}}} \times \frac{T_{\mathrm{ref}}}{273{,}15 + T} \tag{1}$$

où

V_{n} est le volume calculé de l'échantillon de gaz, en ml;

V est le volume injecté, en ml;

P est la pression de laboratoire, en kPa;

P_{ref} est la pression de référence, en kPa;

T_{ref} est la température de référence, en K;

P_{v} est la pression partielle de vapeur d'eau dans l'échantillon de gaz, en kPa;

T est la température de laboratoire, en °C.

NOTE Généralement, les valeurs de référence de P_{ref} = 101,325 kPa et T_{ref} = 288,15 K sont utilisées[1].

Les valeurs de P, P_{ref}, et P_{v} doivent être indiquées avec trois chiffres après la virgule, les valeurs de T_{ref} et T doivent être indiquées avec deux chiffres après la virgule, les valeurs de V_{n} et V doivent être indiquées avec un chiffre après la virgule.

8.1.2 Volume de l'échantillon de gaz à l'état humide

Le volume de l'échantillon de gaz à l'état humide est calculé par la Formule (2):

$$V_{\mathrm{n}} = V \frac{P}{P_{\mathrm{ref}}} \times \frac{T_{\mathrm{ref}}}{273{,}15 + T} \tag{2}$$

où

V_{n} est le volume calculé de l'échantillon de gaz, en ml;

V est le volume injecté, en ml;

P est la pression de laboratoire, en kPa;

P_{ref} est la pression de référence, en kPa;

T_{ref} est la température de référence, en K;

T est la température de laboratoire, en °C.

NOTE Généralement, les valeurs de référence de P_{ref} = 101,325 kPa et T_{ref} = 288,15 K sont utilisées[1].

Les valeurs de P et P_{ref} doivent être indiquées avec trois chiffres après la virgule, les valeurs de T_{ref} et T doivent être indiquées avec deux chiffres après la virgule, les valeurs de V_n et V doivent être indiquées avec un chiffre après la virgule.

© ISO 2014 – Tous droits réservés

8.2 Calcul de la concentration massique de soufre total dans l'échantillon de gaz

La concentration massique de soufre total (appelée S) dans l'échantillon de gaz est calculée par la Formule (3):

$$S = \frac{m \times 10^6}{V_n \times F} \tag{3}$$

où

S est la concentration massique de soufre total dans l'échantillon de gaz, en mg/m^3;

m est le poids mesuré de soufre total, en mg;

V_n est le volume calculé de l'échantillon de gaz, en ml;

F est le taux de conversion du soufre, en %.

Les valeurs de S, m, V_n et F doivent être indiquées avec un chiffre après la virgule.

9 Précision

9.1 Généralités

La précision des résultats d'essai sur une matrice d'exemples avec des niveaux de soufre compris entre 1 mg/m^3 et 200 mg/m^3 est donnée en 9.2.

9.2 Répétabilité

Dans des conditions de répétabilité, la différence entre deux résultats d'essai sur une courte période de temps ne devrait pas dépasser les valeurs indiquées dans le Tableau 1 avec un niveau de confiance de 95 %.

Tableau 1 — Répétabilité de différentes plages de concentration en mg/m^3

Plages de concentration	Limites de répétabilité
1 à 14	0,6
14 à 100	4,2
100 à 200	9,2

© ISO 2014 – Tous droits réservés