analytica

MDPI

Supplemental Informations

Chemical and Isotopic Characterization of Industrial Gases: An Integrated and Robust Approach Combining Sampling and Analytical Measurements

Supplemental Tables

Table S1. Assessment of Repeatability for Natural Gas Compound Quantification (n=10)

Compounds		CH_4	CO_2	C_2H_6	C_3H_8	iso- C_4H_{10}	n- C_4H_{10}	neo- C_5H_{12}	iso-C_5H_{12}	n-C_5H_{12}	C_6H_{14}
Concentration in (%mol/mol)	Index	88.765	0.9948	30.066	30.015	30.015	0.09525	0.00961	0.00953	0.02859	0.00814
Average peak area		4.5×10^9	6.32×10^8	1.68×10^9	3.23×10^9	2.15×10^8	1.94×10^8	2.71×10^7	2.74×10^7	8.27×10^7	$3.19\ 10^7$
R_%_1	1_1	104.91	108.76	106.91	106.95	106.1	106.99	103.44	103.33	108.92	105.31
R_%_2	1_2	101.85	100.8	101.83	103.14	101.86	104.18	122.51	106.58	100.93	101.66
R_%_3	2_1	97.15	96.64	96.69	98.36	96.43	99.28	107.83	95.69	97.26	100.16
R_%_4	2_2	97.81	96.16	96.85	97.85	97.7	97.55	99.53	97.34	97.99	93.59
R_%_5	3_1	103.04	106.53	105.21	106.05	105.75	105.9	110.07	108.43	107.44	103.83
R_%_6	3_2	98.21	95.7	95.79	96.35	95.01	95.78	95.28	99.46	95.68	102.3
R_%_7	4_1	102.38	106.6	105.34	105.84	108.39	108.1	109.28	104.22	107.41	110.22
R_%_8	4_2	99.22	102.66	101.12	102.05	104.46	104	108.44	98.48	103.6	103.13
R_%_9	5_1	98.96	94.47	98.77	95.54	96.41	91.47	64.17	98.98	93.61	92.74
R_%_10	5_2	96.46	91.67	91.48	87.88	87.9	86.75	79.46	87.49	87.17	87.03
Standard deviation (σ)	/	2	5	4	5	5	6	12	5	6	5

Table S2. Quantification of gas well field samples, gas cylinder sampling (n = 3)

Sample	Sampling Point	Sampling day	CH_4 (%)	CO_2 (%)	C_2H_6 (%)	C_3H_8 (%)	iso- C_4H_{10} (%)	n- C_4H_{10} (%)	néo-C_5H_{12} (%)	iso-C_5H_{12} (%)	n-C_5H_{12} (%)	C_6H_{14} (%)
GW_WH_B_8	Tubing	16/01/2024	94 ± 0.8	0.233 ± 0.001	5.15 ± 0.01	0.576 ± 0.005	0.115 ± 0.003	0.085 ± 0.0002	n.d	0.0155 ± 0.0002	0.0075 ± 0	0.0034 ± 0.0002
GW_WH_B_8	Tubing	13/01/2025	94 ± 2	0.178 ± 0.004	5.3± 0.1	0.71 ± 0.02	0.11 ± 0.001	0.098 ± 0.001	n.d	0.016± 0.0007	0.0058 ± 0.0005	n.d
GW_WH_B_8	Tubing	31/01/2025	91.2 ± 0.3	0.198± 0.005	5.18 ± 0.08	0.72 ± 0.01	0.108 ± 0.0031	0.098 ± 0.002	n.d	0.0144 ± 0.0007	0.0055 ± 0.0009	n.d
GW_WH_B_8	Tubing	03/06/2024	89.63 ± 2	n.d	5.86± 0.11	0.81 ± 0.015	0.021 ± 0.0015	0.0259 ± 0.0009	0.039 ± 0.001	0.0017 ± 0.0001	n.d	n.d
GW_WH_A_2	Tubing	18/06/2024	90.9 ± 0.4	0.0046 ± 0.0003	5.809± 0.006	0.104 ± 0.0015	0.0046 ± 0.0004	0.0039 ± 0.0003	n.d	0.002 ± 0.001	n.d	n.d
GW_WH_A_2	Tubing	04/07/2024	91.06 ± 1	0.013 ± 0.0018	3.5 ± 0.03	0.144 ± 0.021	0.0122 ± 0.0004	0.011 ± 0.0003	n.d	0.0059 ± 0.0003	0.0019 ± 0.0002	n.d
GW_WH_A_2	Tubing	11/10/2024	91.2 ± 0.2	0.278± 0.0013	4.77 ± 0.03	0.611 ± 0.002	0.097 ± 0.001	0.067 ± 0.0004	0.0256 ± 0.0003	0.0086 ± 0.0001	0.0021 ± 0.0002	0.0049 ± 0.0003
GW_WH_A_2	Tubing	13/01/2025	93.3± 0.9	0.233± 0.006	5.5 ± 0.1	0.58 ± 0.01	0.09 ± 0.001	0.072 ± 0.003	n.d	0.023 ± 0.001	0.009 ± 0.0004	n.d
GW_WH_A_2	Tubing	31/01/2025	94.2 ± 2	0.278± 0.01	5.5 ± 0.2	0.79 ± 0.04	0.12 ± 0.008	0.112 ± 0.006	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.0005	0.0062 ± 0.0002	n.d

Table S3. Quantification of gas well field samples, One day sampling campaign, direct plugging (n=3)

Sample	Sampling Point	Sampling day	CH_4 (%)	CO_2 (%)	C_2H_6 (%)	C_3H_8 (%)	iso- C_4H_{10} (%)	n- C_4H_{10} (%)	néo- C_5H_{12} (%)	iso-C_5H_{12} (%)	n-C_5H_{12} (%)	C_6H_{14} (%)
GW_WH_A_6	Tubing	18/04/2025	85 ± 0.2	0.017 ± 0.001	3.1 ± 0.03	0.46 ± 0.004	0.06 ± 0.001	0.047± 0.001	n.d	0.007 ± 0.0002	0.003± 0.0002	n.d
GW_WH_A_3	Tubing	18/04/2025	86 ± 0.5	0.02 ± 0.001	2.2 ± 0.02	0.2 ± 0.003	0.02 ± 0.0009	0.015 ± 0.0004	n.d	0.01 ± 0.0006	0.002± 0.0002	n.d
GW_WH_B_11	Tubing	18/04/2025	88 ± 1	0.45 ± 0.01	4.1 ± 0.1	0.78 ± 0.02	0.1 ± 0.003	0.1 ± 0.0025	n.d	0.01 ± 0.0003	0.008± 0.0005	n.d
GW_WH_A_5	Tubing	18/04/2025	85.2 ± 0.6	1.15 ± 0.01	5.63 ± 0.08	1.13 ± 0.02	0.11 ± 0.003	0.15 ± 0.002	n.d	0.029 ± 0.0004	0.023 ± 0.0002	n.d
GW_WH_A_7	EA1	18/04/2025	79.5 ± 0.7	0.011 ± 0.006	4.05 ± 0.04	0.63 ± 0.007	0.08 ± 0.0001	0.064 ± 0.0005	n.d	0.01 ± 0.0008	0.006 ± 0.0001	n.d
GW_AS_A_3	EA1	18/04/2025	79.3 ± 0.4	0.01 ± 0.005	4.17 ± 0.05	0.703 ± 0.006	0.08 ± 0.002	0.07 ± 0.003	n.d	0.017 ± 0.0006	0.005± 0.0002	n.d
GW_AS_A_6	EA0	18/04/2025	82.2 ± 0.4	0.012 ± 0.001	3.7 ± 0.2	0.6 ± 0.01	0.091 ± 0.002	0.075 ± 0.002	n.d	0.012 ± 0.0004	0.006 1 ± 0.0006	n.d
GW_AS0_B_10	Tubing	18/04/2025	89 ± 2	0.827 ± 0.004	5.6 ± 0.1	0.86 ± 0.01	0.093 ± 0.002	0.125 ± 0.003	n.d	0.019 ± 0.0004	0.015 ± 0.0003	n.d

Table S4. Manometer Specifications

Parameter	Specification
Model	LEO 2 - Keller
Battery (cell)	RENATA CR2430
Accuracy at 20–25 °C	≤ ± 0,1 %EM
Total error band 0–50 °C	≤ ± 0,2 %EM

Table S5. Maximum Pressure Supported by the Different Components (bar)

Component	Maximum Pressure [bar]
T fitting	2000
Double manual valve	1000
Vanne remplissage	1000

Supplemental Figures



CERTIFICAT DE CALIBRATION

Page 1 de 2

Nom du signataire responsable
Nom: **Alisha Patel**
Signataire:

Effectué par **EffecTech**
Date d'Émission **31 octobre 2023** Certificat No. **23/1457/01**

EffecTech
Global Leaders in Gas Measurement

ilac-MRA UKAS CALIBRATION 0590

Dove House
Dove Fields
Uttoxeter
Staffordshire ST14 8HU
United Kingdom www.effectech.co.uk

Client	: Air Products Societe S.A.S. 45 avenue Victor Hugo, Bâtiment 270 Parc des Portes de Paris, 93300 AUBERVILLIERS, France.
Numéro de PR	: 3900634
Description du produit	: Mélange de Gaz Certifié (MGC) pour une utilisation dans l'analyse du gaz naturel enrichi en hydrogène Mélange de gaz naturel enrichi en hydrogène
Méthode d'étalonnage	: Mélange étalonné par l'ISO 6143:2001 - *Analyse des gaz - Méthodes comparatives pour la détermination et la vérification de la composition des mélanges de gaz pour étalonnage* par chromatographie en phase gazeuse de haute précision
Traçabilité métrologique	: Mélange classé comme Mélange de Gaz Certifié (MGC) sur lequel les valeurs sont attribuées via une chaîne ininterrompue de comparaisons analytiques à un mélange de gaz de référence primaire

Date de la certification	: 19 octobre 2023	Numéro de cylindre	: 1402430
Pression minimale	: 3 bars	Pression de remplissage	: 81 bars
Gamme d'utilisation	: -2 to 50 °C	Taille bouteille	: 10 litres
Gamme de stockage	: -36 to 50 °C	Matériau de la bouteille	: aluminium
		Raccord de sortie vanne	: AFNOR Type E

Composition

composés	fraction molaire (%mol/mol)
hydrogène	1.972 ± 0.011
azote	2.0125 ± 0.0055
dioxyde de carbone	0.9948 ± 0.0027
méthane	88.765 ± 0.023
éthane	3.0066 ± 0.0075
propane	3.0015 ± 0.0091
iso-butane	0.09638 ± 0.00055
n-butane	0.09525 ± 0.00053
néo-pentane	0.00961 ± 0.00017
iso-pentane	0.00953 ± 0.00015
n-pentane	0.02859 ± 0.00024
n-hexane	0.00814 ± 0.00018

L'incertitude de mesure étendue mentionée est basée sur une incertitude standard multipliée par un facteur de couverture $k=2$, qui, pour une distribution normale, fourni un niveau de confiance d'approximativement 95%.

Les informations suivantes fournies sur la stabilité et la date d'expiration n'entrent pas dans le cadre de l'accréditation UKAS mais sont nécessaires pour satisfaire aux exigences obligatoires de la norme ISO 6141: 2015 - *Analyse des gaz - Contenu des certificats des mélanges de gaz pour étalonnage*

Stabilité	: Les études de stabilité EffecTech de mélanges de gaz similaires dans ce type de combinaison bouteille / vanne ont démontré une durée de conservation de 5 ans à condition que la pression du contenu et la température d'utilisation / de stockage restent dans les limites indiquées dans le tableau.
Date de validité	: 19 octobre 2028

EffecTech est accrédité par UKAS selon ISO/IEC 17025:2017 pour entreprendre l'étalonnage présenté dans ce certificat	Ce certificat est délivré conformément aux exigences d'accréditation des laboratoires du service d'accréditation du Royaume-Uni. Il assure la traçabilité des mesures au système d'unités SI et / ou aux unités de mesure réalisées au Laboratoire National de Physique (NPL) ou à d'autres instituts nationaux de métrologie reconnus. Ce certificat ne peut être reproduit que dans son intégralité, sauf autorisation écrite préalable du laboratoire émetteur. Les activités de laboratoire déclarées ont été effectuées sur le site de l'organisme émetteur Les valeurs de référence rapportées concernent uniquement le mélange spécifique identifié dans ce certificat

Figure S1. Calibration Certificate of the Certified Natural Gas Reference Mixture (EffecTech, 2023)

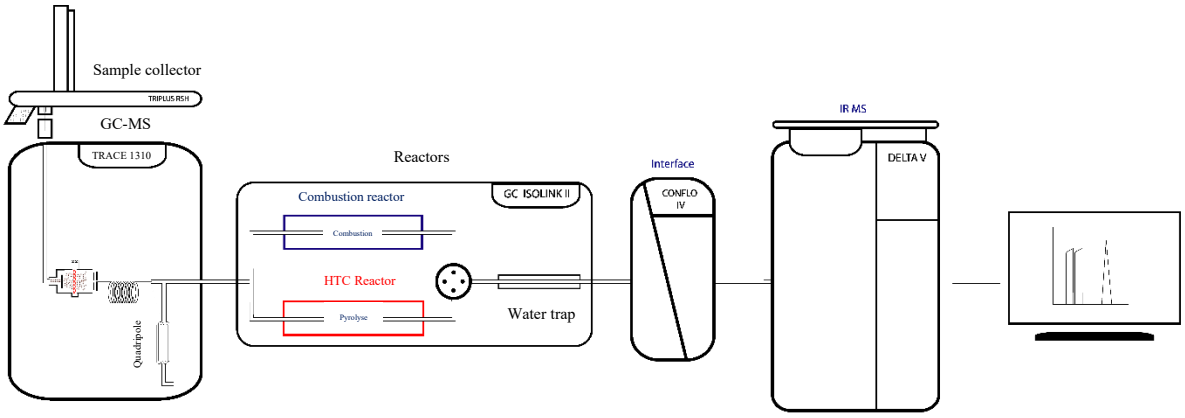


Figure S2. Gas chromatograph coupled to Isotopic Ratio Mass Spectrometer system (GC-IRMS)

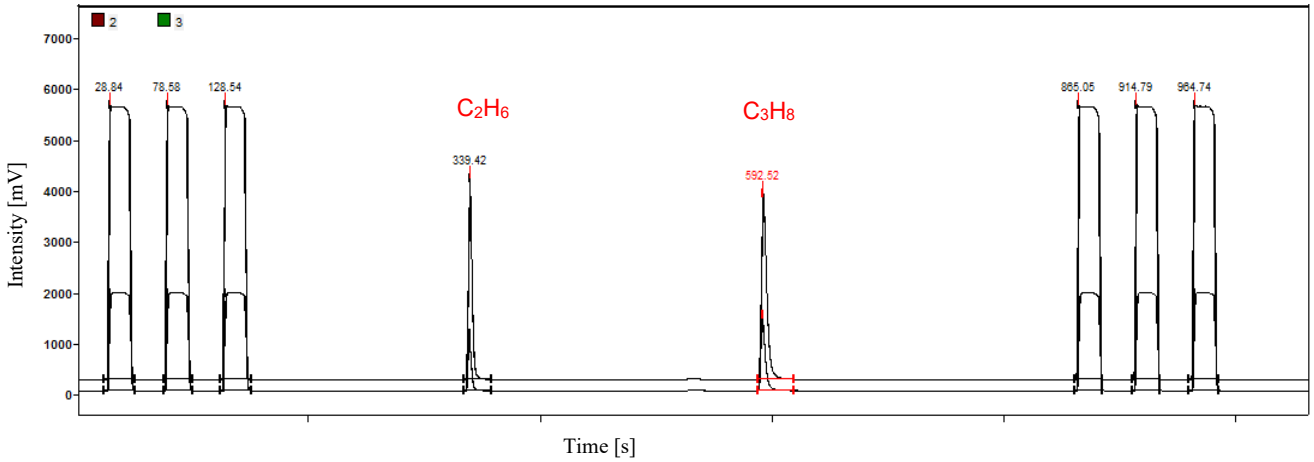


Figure S3. Isotopic ratio mass spectrometry analysis of $\delta^{13}C$ ethane 'C_2H_6' and propane 'C_3H_8'

Supplemental Data

Data S1. Detailed Gas Sampling Protocol

The vacuum gas sampling system operates according to the following three functional steps. The detailed protocol is as follows:

1. Gas Sampling System Cleansing

- Connect the gas sampling system to the gas source using a high-pressure stainless-steel capillary and appropriate fittings.
- Connect the vacuum pump to the power converter (12 V to 220 V, 200 W), which is powered by a slow-discharge battery (140 Ah). Both units must be placed outside the ATEX zone (at least 10 m away). The pump is connected to the sampling system via a PVC capillary.
- Gently open filling valves 4,7, and allow the gas to circulate at a moderate flow rate, regulating the pressure to 3 bar using the pressure regulator[1].
- Purge the entire filling circuit for 5 minutes, up to the sampling needle **8**. This purging step must be performed each time the gas source is changed.

Note: For sampling from low-pressure or low-volume sources, this purging step is not mandatory. Step 2 is sufficient to ensure system decontamination.

2. Gas System Evacuation

- Open the vacuum valve 5.
- Insert the vial using the sampling needle; at this stage, the vacuum is applied throughout the entire system, up to the gas source.
- Once a high vacuum is reached (0.004 bar), as indicated on the digital pressure manometer 6, close both the filling valve4 and the vacuum valve[5].

3. Gas Sampling

- Open the gas source valve.
- Gradually open the filling valve 4 and fill the vial until the internal pressure reaches 1 bar (as indicated on the digital pressure manometer 6).
- Close the filling valve immediately once the target pressure is reached