
Norme internationale



6142

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes pondérales

Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Weighing methods

Première édition — 1981-07-01

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6142:1981](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1ff0895b-4046-4cea-a637-6ea02a355e23/iso-6142-1981>

CDU 543.27 : 53.089.68

Réf. n° : ISO 6142-1981 (F)

Descripteurs : analyse de gaz, étalonnage, mélange de gaz, stabilité pondérale.

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 confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO.

La norme internationale ISO 6142 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*, et a été soumise aux comités membres en novembre 1979.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	Espagne	Pologne
Allemagne, R.F.	France	Royaume-Uni
Australie	Italie	Tchécoslovaquie
Belgique	Pays-Bas	URSS
Bulgarie	Philippines	

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6142:1981](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1ff0895b-4046-4cea-a637-6ea02a335823/iso-6142-1981)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1ff0895b-4046-4cea-a637-6ea02a335823/iso-6142-1981>

Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes pondérales

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie des méthodes pondérales de préparation des mélanges de gaz pour étalonnage dont la précision sur la valeur de la concentration de chacun des constituants est meilleure que 1 %, quelles que soient les valeurs des concentrations choisies.

Elle ne s'applique qu'à des constituants gazeux ne réagissant pas entre eux ou avec les parois de la bouteille et à des constituants condensables complètement vaporisés dans les conditions d'essai.

2 Principes des méthodes

2.1 Principes généraux

Une enceinte est pesée avant et après introduction d'une certaine quantité d'un constituant gazeux de qualité connue.

Le poids du constituant gazeux introduit est parfaitement défini par la différence des poids lus lors des deux pesées.

L'introduction des différents constituants conduit à l'obtention d'un mélange gazeux.

La concentration pondérale de chacun des constituants du mélange est définie comme étant le rapport du poids de ce constituant à la somme des poids des constituants. Le rapport de poids ainsi obtenu est équivalent à un rapport de masses.

Afin de ne pas avoir à peser des masses trop faibles de gaz, on fixe une limite inférieure à la concentration de chacun des constituants dans le mélange final ou, en variante, le constituant mineur peut être pesé dans une plus petite bouteille séparée sur une balance à faible portée, puis transféré sans perte dans une plus grande bouteille dans laquelle le constituant majeur est pesé sur une balance de plus grande portée. Au cas où la valeur de la concentration désirée est inférieure à cette valeur limite, on dilue une quantité connue du mélange précédent dans une masse connue d'un gaz donné.

On peut être amené à répéter deux fois cette opération de dilution pour atteindre des concentrations molaires au niveau 10^{-6}

avec des erreurs acceptables, fonction des caractéristiques des balances utilisées et du mode opératoire retenu.

Dans ces conditions, les concentrations sont évaluées de la façon suivante.

2.1.1 Méthode par simple dilution

Elle s'applique à des mélanges concentrés dont les concentrations se situent dans la gamme $10^{-3} < x_i < 1$ (molaire). La concentration x_i du mélange (mélange a) est donnée par la formule

$$x_i = \frac{n_i}{n_i + \sum n_j} = \frac{m_i}{m}$$

avec $i, j \in [1, p]$ et $j \neq i$

où

i, j sont les indices des constituants considérés, de concentrations molaires x_i, x_j ;

p est le nombre total de constituants du mélange;

n_i est le nombre de moles du constituant i , de masse molaire M_i , correspondant à la masse m_i introduite, soit

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

n_j est le nombre de moles du constituant j , de masse molaire M_j , correspondant à la masse m_j introduite, soit

$$n_j = \frac{m_j}{M_j}$$

On considère également, pour la suite et les calculs d'erreurs, les quantités

$$m = m_i + \sum m_j$$

$$n = n_i + \sum n_j$$

2.1.2 Méthode par double dilution

Elle s'applique à des mélanges dont les concentrations se situent dans la gamme $10^{-4} < x_{2i} < 10^{-3}$ (molaire). Une masse μ_1 d'un mélange concentré (obtenu en 2.1.1, appelé mélange a) est diluée par une masse μ_{d1} d'un gaz de masse molaire M_d ; c'est très généralement le gaz de complément utilisé en 2.1.1. La concentration x_{2i} du mélange dilué (mélange b) est donnée par la formule

$$x_{2i} = \frac{\frac{\mu_1}{m} \times n_i}{\frac{\mu_1}{m} \times n + \frac{\mu_{d1}}{M_d}} = \frac{N_{2i}}{N_{2i} + N_{d1}} = \frac{N_{2i}}{N_{S2}}$$

où

$N_{2i} = \frac{\mu_1}{m} \times n_i$ est le nombre de moles du constituant i introduites par la masse μ_1 du mélange a;

$N_{d1} = \frac{\mu_{d1}}{M_d}$ est le nombre de moles du gaz diluant introduites par la masse μ_{d1} ;

$N_{2i} = \frac{\mu_1}{m} \times n$ est le nombre de moles des constituants i, j , introduites par la masse μ_1 du mélange a;

$N_{S2} = N_{2i} + N_{d1}$ est le nombre total de moles du mélange b ainsi obtenu.

On considère également

$$m_{S2} = \mu_1 + \mu_{d1}$$

qui est la masse totale du mélange b ainsi obtenu.

2.1.3 Méthode par triple dilution

Elle s'applique à des mélanges à faible concentration dans la gamme $10^{-6} < x_{3i} < 10^{-4}$ (molaire). Une masse μ_2 de mélange b est diluée par une masse μ_{d2} d'un gaz de masse molaire M_d , le même que celui utilisé en 2.1.2. La concentration x_{3i} du mélange très dilué (mélange c) est donnée par la formule

$$x_{3i} = \frac{\frac{\mu_2}{m_{S2}} \times N_{2i}}{\frac{\mu_i}{m_{S2}} \times N_{S2} + \frac{\mu_{d2}}{M_d}} = \frac{N_{3i}}{N_{3i} + N_{d2}} = \frac{N_{3i}}{N_{S3}}$$

où

$N_{3i} = \frac{\mu_2}{m_{S2}} \times N_{2i}$ est le nombre de moles du constituant i introduites par la masse μ_2 du mélange b;

$N_{d2} = \frac{\mu_{d2}}{M_d}$ est le nombre de moles du gaz diluant introduites par la masse μ_{d2} ;

$N_{3i} = \frac{\mu_2}{m_{S2}} \times N_{S2}$ est le nombre de moles des constituants i, j, d , introduites par la masse μ_2 du mélange b;

$N_{S3} = N_{3i} + N_{d2}$ est le nombre total de moles du mélange c ainsi obtenu.

On considère également

$$m_{S3} = \mu_2 + \mu_{d2}$$

qui est la masse totale du mélange c ainsi obtenu.

La méthode ainsi définie peut donner lieu à trois types de réalisation :

- pesée de l'enceinte effectuée à pression atmosphérique dans des conditions normales de travail;
- pesée effectuée à pression atmosphérique avec une bouteille de référence;
- pesée effectuée sous faible pression, afin de rendre négligeables les corrections rendues nécessaires par la poussée d'Archimède.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iht.com)

2.1.4 Précautions générales

Les résultats ainsi obtenus par l'une des formules ne peuvent être valables que si, et seulement si, toutes les précautions concernant le maniement des gaz purs sont respectées, à savoir :

- nature et état de la ligne de transfert;
- nature et état des dispositifs liés à cette ligne (robinet, éléments de détente, etc.);
- nature et état des emballages (en particulier non-adsorption significative des constituants du mélange).

En outre, les gaz utilisés doivent faire l'objet d'un contrôle sévère de qualité. En particulier, on doit rechercher tous les constituants, qu'ils existent dans le mélange final, ou qu'ils soient gênants au niveau de l'exploitation analytique du mélange.

Enfin, le mélange de gaz ainsi réalisé ne doit être employé qu'après obtention de l'homogénéité.

Les bouteilles doivent satisfaire aux exigences de toutes les Normes internationales correspondantes et ne pas contrevenir aux réglementations nationales.

2.2 Sources d'erreurs

2.2.1 Précautions pour la manipulation des gaz

Le montage utilisé pour la manipulation des gaz peut être une source d'erreur importante si sa propreté et son étanchéité ne

sont pas vérifiées périodiquement (remplacement du filtre de la pompe à vide et des joints d'étanchéité des pièces de raccordement notamment). L'introduction de chaque constituant dans la bouteille réceptrice est précédée d'une mise sous vide, voire de purges par compression-dépression, des canalisations de la rampe. À partir du second constituant, la pression du gaz entrant doit toujours être nettement supérieure à celle de la bouteille réceptrice afin d'éviter toute perte de gaz précédemment pesé. De même, la bouteille doit être isolée pendant la mise en équilibre thermique pour empêcher les rétrodiffusions.

2.2.2 Erreurs spécifiques à la pesée à l'atmosphère ambiante

L'erreur absolue globale sur la concentration de chacun des constituants dépend du matériel mis en œuvre et des conditions opératoires.

Les erreurs introduites par la balance sur les quantités de gaz sont dues

- aux erreurs absolues portant sur les poids ayant été changés entre deux pesées successives;
- à la variation de la poussée d'Archimède consecutive à la variation du volume des poids utilisés lors des deux pesées relatives à un même gaz.

Les erreurs introduites par le mode opératoire utilisé sont dues principalement au volume important de la bouteille sur laquelle s'exerce la poussée d'Archimède.

La liste des paramètres de propagation des erreurs est la suivante :

- température ambiante;
- pression atmosphérique;
- degré hygrométrique de l'air;
- augmentation de volume subie par la bouteille lors de son remplissage.

Les paramètres énumérés ci-dessus peuvent être déterminés avec précision.

Une formule de correction permet de connaître la valeur de la poussée d'Archimède, donc de corriger la masse apparente de la bouteille de gaz et d'obtenir la masse réelle de la bouteille à chaque pesée.

L'incertitude absolue sur la valeur de la masse réelle est donc fonction de la précision avec laquelle sont repérés les paramètres.

L'erreur relative sur la valeur de la concentration de chacun des constituants est alors fonction de la quantité de chacun de ces constituants. Elle dépend donc de la valeur de la concentration cherchée. Selon les cas, cette erreur est inférieure à 5×10^{-3} si la concentration molaire est supérieure à 10^{-3} , et inférieure à 10^{-2} si la concentration molaire est inférieure ou égale à 10^{-3} .

2.2.3 Erreurs spécifiques à la pesée sous vide

La pesée sous vide permet de négliger l'influence de la poussée d'Archimède. Dans ces conditions, l'erreur absolue sur la valeur de la concentration de chacun des constituants ne dépend plus que des poids mis en jeu et les calculs de correction sont alors supprimés.

Comme précédemment (voir 2.2.2), l'erreur relative est fonction de la quantité de chacun des constituants introduits dans la bouteille. Elle dépend donc de la valeur de la concentration cherchée. Selon les cas, cette erreur est inférieure à 1×10^{-3} si la concentration molaire est supérieure à 10^{-3} , et inférieure à 5×10^{-3} si la concentration molaire est inférieure ou égale à 10^{-3} .

3 Pesée à l'atmosphère ambiante

3.1 Simple pesée

3.1.1 Mode opératoire

La balance utilisée est une balance dont la sensibilité et la dynamique de mesurage sont suffisantes pour assurer la précision relative recherchée.

Les enceintes utilisées peuvent être des bouteilles métalliques qui sont convenablement vidées et étuvées avant leur utilisation.

La pression dans les bouteilles, à la fin de ce traitement préliminaire, doit être inférieure à 1 Pa.

Pour la pesée, on procède aux opérations suivantes :

- mise à zéro de la balance;
- mise en place de la bouteille vide et pesée de celle-ci;
- introduction dans la bouteille du premier constituant;
- vérification du zéro de la balance;
- pesée de la bouteille contenant le premier constituant;
- introduction du deuxième constituant;
- et ainsi de suite.

Toutes les opérations doivent être accomplies en atmosphère stable (conditions de pression et de température constantes) et propre. Pendant la pesée, la bouteille doit avoir la température du milieu environnant.

3.1.2 Exemple de réalisation

Les poids utilisés dans la balance sont approximativement de classe E₂ (Recommandation OIML n° 20). La balance utilisée est une balance fonctionnant à charge constante égale à 8 kg et dont la sensibilité est de 1 mg.

Un ensemble de poids couvre la gamme 8 kg à 10 g; un dispositif optique à vernier permet de lire les variations des masses comprises entre 10 g et 1 mg.

3.2 Pesée avec une bouteille de référence

3.2.1 Mode opératoire

Les constituants sont introduits un par un, et après établissement d'un équilibre thermique de la bouteille et des constituants avec le milieu, on pèse la bouteille. On considère que l'équilibre thermique est atteint lorsque le poids de la bouteille reste constant.

Le poids de la bouteille et le poids complémentaire de chacun des constituants ajoutés se mesurent par comparaison avec une bouteille similaire sur laquelle aucune autre opération que les pesées n'est pratiquée. Ce procédé corrige automatiquement les variations de flottabilité produites par la pression barométrique.

3.2.2 Exemple de réalisation

La balance analytique utilisée a une capacité de 240 g et une résolution de 0,1 mg.

Les bouteilles sont en alliage d'aluminium et d'une masse approximative de 200 g.

— Expression de l'incertitude relative sur la concentration molaire du constituant i :

$$\frac{\Delta x_i}{x_i} < \frac{\Delta m_i}{m_i} (1 - x_i) + \sum \frac{\Delta m_j}{m_j} \times x_j + \frac{\Delta M_i}{M_i} (1 - x_i) + \sum \frac{\Delta M_j}{M_j} \times x_j$$

où

m_i est la masse du constituant i introduit, soit :

$$(P + \varepsilon)_2 - (P + \varepsilon)_1;$$

P_1 et P_2 sont deux ensembles de poids ayant une partie commune a et une partie propre b_1 pour P_1 et b_2 pour P_2 ;

ε_1 et ε_2 sont les valeurs lues sur le vernier respectivement lors des deux pesées déterminant la quantité de gaz introduite.

On peut écrire

$$\frac{\Delta m_i}{m_i} < \frac{\Delta b_2 + \Delta b_1 + 2\Delta\varepsilon}{(P_2 + \varepsilon_2) - (P_1 + \varepsilon_1)}$$

et
ISO 6142:1981

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1ff0895b-4046-4cea-a637-6ea02a355e23/iso-6142-1981>

$$\frac{\Delta m_i}{m_i} < \frac{\Delta b_2 + \Delta b_1 + 2\Delta\varepsilon}{m_i}$$

où

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_p + \Delta\varepsilon_o$$

$\Delta\varepsilon_p$ est l'erreur absolue de lecture du vernier lors de l'opération de pesée;

$\Delta\varepsilon_o$ est l'erreur absolue de lecture du vernier lors de la remise à zéro préalable à chaque pesée;

M_i est la masse molaire du constituant i qu'on suppose connue à 10^{-5} près.

4.2.2 Cas des mélanges obtenus par double dilution

— Expression de la concentration :

$$x_{2i} = \frac{\frac{\mu_1}{m} \times n_i}{\frac{\mu_1}{m} \times n + \frac{\mu_{d1}}{M_d}}$$

Dans la plupart des cas, le gaz diluant est le même que celui utilisé comme constituant majoritaire du mélange a . C'est le cas considéré ici.

4 Pesée sous vide

4.1 Mode opératoire

On place la balance dans une enceinte à pression réduite (inférieure ou égale à 1 Pa).

L'exécution des pesées sous pression réduite est la seule modification apportée au mode opératoire décrit en 3.1.

Avec ce type de dispositif, la bouteille est de préférence introduite dans l'enceinte au travers d'un sas, et les opérations de remplissage et de pesée s'effectuent de la même manière que précédemment.

La pesée à pression réduite permet d'effectuer les opérations sur une bouteille n'étant pas en équilibre thermique avec la température ambiante. Il est donc possible de peser une bouteille sitôt son remplissage terminé.

4.2 Résultats obtenus

La méthode ainsi définie peut donner lieu à trois types de réalisation.

4.2.1 Cas des mélanges obtenus par simple dilution

— Expression de la concentration :

$$x_i = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\frac{m_i}{M_i} + \sum \frac{m_j}{M_j}}$$

— Expression de l'incertitude relative sur la concentration molaire du constituant i :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta x_{2i}}{x_{2i}} < \frac{\Delta \mu_1}{\mu_1} \left(1 - \frac{n}{N_{S2}} \times \frac{\mu_1}{m} \right) \\ + \frac{\Delta \mu_{d1}}{\mu_{d1}} \times \frac{N_{d1}}{N_{S2}} \\ + \frac{\Delta m_i}{m_i} \left[1 - \frac{m_i}{m} - \left(x_i - \frac{m_i}{m} \right) \frac{n}{N_{S2}} \times \frac{\mu_1}{m} \right] \\ + \sum \frac{\Delta m_j}{m_j} \left[\frac{m_j}{m} + \left(x_j - \frac{m_j}{m} \right) \frac{n}{N_{S2}} \times \frac{\mu_1}{m} \right] \\ + \frac{\Delta M_i}{M_i} \left(1 - x_i \times \frac{n}{N_{S2}} \times \frac{\mu_1}{m} \right) \\ + \sum \frac{\Delta M_j}{M_j} \times x_j \times \frac{n}{N_{S2}} \times \frac{\mu_1}{m} \\ + \frac{\Delta M_d}{M_d} \times \frac{N_{d1}}{N_{S2}} \end{aligned}$$

On note, dans l'expression différentielle $\frac{dx_{2i}}{x_{2i}}$, que le même signe pour les facteurs en $\frac{dM_j}{M_j}$ et $\frac{dM_d}{M_d}$ conserve la validité des termes précédents quand l'un des constituants j est identique au diluant d .

4.2.3 Cas des mélanges obtenus par triple dilution

— Expression de la concentration :

$$x_{3i} = \frac{\frac{\mu_2}{m_{S2}} \times N_{2i}}{\frac{\mu_2}{m_{S2}} \times N_{S2} + \frac{\mu_{d2}}{M_d}}$$

— Expression de l'incertitude relative sur la concentration molaire du constituant i :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta x_{3i}}{x_{3i}} < \frac{\Delta \mu_2}{\mu_2} \left(1 - \frac{N_{S2}}{N_{S3}} \times \frac{\mu_2}{m_{S2}} \right) \\ + \frac{\Delta \mu_1}{\mu_1} \left[1 - \frac{\mu_1}{m_{S2}} \left(1 - \frac{N_{S2}}{N_{S3}} \times \frac{\mu_2}{m_{S2}} + \frac{n}{N_{S3}} \times \frac{\mu_2}{m} \right) \right] \\ + \frac{\Delta \mu_{d2}}{\mu_{d2}} \times \frac{N_{d2}}{N_{S3}} \\ + \frac{\Delta \mu_{d1}}{\mu_{d1}} \left[\frac{\mu_{d1}}{m_{S2}} \left(1 - \frac{N_{S2}}{N_{S3}} \times \frac{\mu_2}{m_{S2}} \right) + \frac{N_{d1}}{N_{S3}} \times \frac{\mu_2}{m_{S2}} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} + \frac{\Delta m_i}{m_i} \left[1 - \frac{m_i}{m} - \left(x_i - \frac{m_i}{m} \right) \frac{n}{N_{S3}} \times \frac{\mu_2}{m_{S2}} \times \frac{\mu_1}{m} \right] \\ + \sum \frac{\Delta m_j}{m_j} \left[\frac{m_j}{m} + \left(x_j - \frac{m_j}{m} \right) \frac{n}{N_{S3}} \times \frac{\mu_2}{m_{S2}} \times \frac{\mu_1}{m} \right] \\ + \frac{\Delta M_i}{M_i} \left(1 - x_i \times \frac{n}{N_{S3}} \times \frac{\mu_1}{m} \times \frac{\mu_2}{m_{S2}} \right) \\ + \sum \frac{\Delta M_j}{M_j} \times x_j \times \frac{n}{N_{S3}} \times \frac{\mu_1}{m} \times \frac{\mu_2}{m_{S2}} \\ + \frac{\Delta M_d}{M_d} \left(\frac{N_{d2}}{N_{S3}} + \frac{N_{d1}}{N_{S3}} \times \frac{\mu_2}{m_{S2}} \right) \end{aligned}$$

On note, dans l'expression différentielle $\frac{dx_{3i}}{x_{3i}}$, que le même signe pour les facteurs en $\frac{dM_j}{M_j}$ et $\frac{dM_d}{M_d}$ conserve la validité des termes précédents quand l'un des constituants j est identique au diluant d .

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

4.2.4 Exemples numériques de préparation de mélanges

NOTE — Les erreurs relatives sur la connaissance des masses molaires de 10^{-6} à 10^{-5} sont pour l'instant négligeables devant l'ensemble des possibilités techniques.

Des calculs numériques permettent de mieux saisir l'importance des termes utilisés.

4.2.4.1 Simple dilution

Supposons un mélange binaire (argon dans l'azote) réalisé par la méthode pondérale sous vide :

- masse de la bouteille vide : 5 931 000 mg
- masse de la bouteille avec argon : 5 952 154 mg
- masse de la bouteille avec azote + argon : 6 617 949 mg

d'où

la masse d'argon introduit, $m_1 = 21 154$ mg

la masse d'azote introduit, $m_2 = 665 795$ mg

et

$$m_1 + m_2 = 686 949 \text{ mg}$$

On calcule à partir de

$$M_A = 39,948 \text{ g/mol}$$

$$M_{N_2} = 28,013 4 \text{ g/mol}$$

les quantités

$$n_1 = 0,529\ 538$$

$$n_2 = 23,767\ 019$$

$$n = n_1 + n_2 = 24,296\ 557$$

$$x_1 = 2,179\ 5 \times 10^{-2} \text{ en argon}$$

$$x_2 = 1 - x_1 = 0,978\ 205 \text{ en azote}$$

et

$$\frac{\Delta x_1}{x_1} < \frac{\Delta m_1}{m_1} (1 - x_1) + \frac{\Delta m_2}{m_2} (1 - x_1)$$

à partir de

$$\Delta m_1 = 6 \text{ mg}$$

$$\Delta m_2 = 69 \text{ mg}$$

$$\frac{\Delta m_1}{m_1} = 2,84 \times 10^{-4}$$

$$\frac{\Delta m_2}{m_2} = 1,04 \times 10^{-4}$$

$$\frac{\Delta x_1}{x_1} < (2,84 \times 10^{-4} + 1,04 \times 10^{-4}) \times 0,98$$

$$\frac{\Delta x_1}{x_1} < 3,802\ 4 \times 10^{-4}$$

soit

$$\frac{\Delta x_1}{x_1} < 4 \times 10^{-4}$$

ou

$$\Delta x_1 < 9 \times 10^{-6}$$

et

$$x_1 = 2,179\ 5 \times 10^{-2} \pm 9 \times 10^{-6}$$

$$2,178\ 6 \times 10^{-2} < x_1 < 2,178\ 04 \times 10^{-2}$$

4.2.4.2 Double dilution

Considérons maintenant ce mélange comme un mélange primaire et diluons-le dans l'azote :

— masse de la bouteille vide : 5 881 938 mg

— masse de la bouteille avec mélange primaire : 5 888 061 mg

— masse de la bouteille avec azote + masse de mélange primaire : 6 897 619 mg

d'où

$$\mu_1 = \text{masse de mélange primaire introduit} = 6\ 123 \text{ mg}$$

$$\mu_{d1} = \text{masse d'azote introduit} = 1\ 009\ 558 \text{ mg}$$

On en tire la concentration molaire de l'argon dans ce nouveau mélange :

$$x_{2,1} = \frac{\frac{\mu_1}{m} \times n_1}{\frac{\mu_1}{m} \times n + \frac{\mu_{d1}}{M_d}} = \frac{N_{2i}}{N_{2i} + N_{d1}} = \frac{N_{2i}}{N_{S2}}$$

$$x_{2,1} = \frac{\frac{6\ 123}{686\ 949} \times 0,529\ 538}{\frac{6\ 123}{686\ 949} \times 24,296\ 557 + \frac{1\ 009,558}{28,013\ 4}}$$

$$x_{2,1} = \frac{4,719\ 944 \times 10^{-3}}{0,216\ 563 + 36,038\ 396}$$

$$x_{2,1} = \frac{4,719\ 944 \times 10^{-3}}{36,254\ 959} = 0,130\ 188 \times 10^{-3}$$

$$x_{2,1} = 1,301\ 88 \times 10^{-4}$$

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Les erreurs de pesées évaluées ici donnent

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1f0895b-4046-4cea-a637-6ea02a355e23/iso-6142-1981>

$$\Delta \mu_1 = 4 \text{ mg, soit } \frac{\Delta \mu_1}{\mu_1} = \frac{4}{6\ 123} = 6,54 \times 10^{-4}$$

$$\Delta \mu_{d1} = 65 \text{ mg}$$

soit

$$\frac{\Delta \mu_{d1}}{\mu_{d1}} = \frac{65}{1\ 009\ 558} = 6,44 \times 10^{-5}$$

Pour l'évaluation de l'erreur $\frac{\Delta x_{2,1}}{x_{2,1}}$, on évalue les quantités

$$N_{S2} = 36,255$$

$$N_{d1} = 36,038$$

$$\frac{m_1}{m} = \frac{21\ 154}{686\ 949} = 0,030\ 8 = 3,08 \times 10^{-2}$$

$$\frac{m_2}{m} = \frac{665\ 795}{686\ 949} = 0,969\ 2$$

$$\frac{n}{N_{S2}} \times \frac{\mu_1}{m} = \frac{24,30}{36,25} \times \frac{6\ 123}{686\ 949} = 6 \times 10^{-3}$$

$$\frac{N_{d1}}{N_{S2}} = \frac{36,038}{36,255} = 0,994$$

$$x_1 - \frac{m_1}{m} = (2,18 - 3,08) \times 10^{-2} = -9 \times 10^{-3}$$

$$x_2 - \frac{m_2}{m} = 0,978\ 2 - 0,969\ 2 = 9 \times 10^{-3}$$

D'après 4.2.2, on évalue l'erreur sur $x_{2,1}$ suivant la formule :

$$\frac{\Delta x_{2,1}}{x_{2,1}} < \frac{\Delta \mu_1}{\mu_1} \left(1 - \frac{n}{N_{S2}} \times \frac{\mu_1}{m} \right) + \dots$$

soit

$$6,54 \times 10^{-4} (1 - 6 \times 10^{-3}) = 6,5 \times 10^{-4} + \dots$$

$$+ \frac{\Delta \mu_{d1}}{\mu_{d1}} \times \frac{N_{d1}}{N_{S2}} + \dots$$

soit

$$6,44 \times 10^{-5} \times 0,994 = 0,65 \times 10^{-4} + \dots$$

$$+ \frac{\Delta m_1}{m_1} \left[1 - \frac{m_1}{m} - \left(x_1 - \frac{m_1}{m} \right) \frac{n}{N_{S2}} \times \frac{\mu_1}{m} \right] + \dots$$

soit

$$2,84 \times 10^{-4} (1 - 3 \times 10^{-2} + 9 \times 10^{-3} \times 6 \times 10^{-3})$$

$$= 2,75 \times 10^{-4} + \dots$$

$$+ \frac{\Delta m_2}{m_2} \left[\frac{m_2}{m} + \left(x_2 - \frac{m_2}{m} \right) \frac{n}{N_{S2}} \times \frac{\mu_1}{m} \right]$$

soit

$$1,04 \times 10^{-4} (0,97 + 9 \times 10^{-3} \times 6 \times 10^{-3})$$

$$= 1,01 \times 10^{-4}$$

Soit en sommant les diverses contributions

$$\frac{\Delta x_{2,1}}{x_{2,1}} < 10,91 \times 10^{-4}$$

ou

$$\frac{\Delta x_{2,1}}{x_{2,1}} < 1,1 \times 10^{-3}$$

amenant l'erreur absolue

$$\Delta x_{2,1} < 1,3 \times 10^{-4} \times 1,1 \times 10^{-3} = 1,42 \times 10^{-7}$$

et

$$1,300\ 4 \times 10^{-4} < x_{2,1} < 1,303\ 3 \times 10^{-4}$$

ou

$$1,300 \times 10^{-4} < x_{2,1} < 1,304 \times 10^{-4}$$

4.2.5 Remarques sur l'expression et la portée des calculs d'erreurs

4.2.5.1 Considérons les cas d'utilisation de ces méthodes, pour obtenir des constituants à faible concentration au moyen de plusieurs dilutions successives dans un diluant d identique à l'un des constituants j_d prépondérant lors de la première dilution.

Soit x_i faible, x_{jd} et x_d voisins de 1 et de fortes dilutions caractérisées par

$$\frac{m_i}{m_{jd}} < 1, \quad \frac{\mu_1}{\mu_{d1}} < 1, \quad \frac{\mu_2}{\mu_{d2}} < 1$$

Les expressions obtenues sont très voisines de l'approximation

$$\frac{\Delta x_i}{x_i} < \frac{\Delta m_i}{m_i} + \sum \frac{\Delta m_j}{m_j} + \sum \frac{\Delta \mu_k}{\mu_k} + \sum \frac{\Delta \mu_{dk}}{\mu_{dk}}$$

$$+ \frac{\Delta M_i}{M_i} + \sum \frac{\Delta M_j}{M_j}$$

$$j \in [1, p], j \neq i \text{ et } k \in [0, 1, 2]$$

avec une légère majoration de l'erreur relative par rapport à celles données par les formules indiquées de 4.2.1 à 4.2.3; les termes correctifs à appliquer à chacune des erreurs élémentaires de pesée ou de masse molaire sont alors de la forme $1 - \varepsilon$, avec ε d'autant plus faible que les dilutions successives sont plus importantes.

4.2.5.2 Dans le cas des mêmes mélanges très dilués, il faut tenir compte surtout de la concentration résiduelle x_{ri} du constituant i dans le gaz diluant.

En fait, le titre réel x_i est

$$x_i = x_{ri} (1 - x_{ni'}) + x_{ni}$$

$$= x_{ri} + x_{ni}$$

x_{ni} étant le résultat des opérations de dilution et le terme $x_{ri} \times x_{ni}$ étant négligeable si le diluant utilisé est très pur.

L'incertitude relative sur la concentration du constituant i devient

$$\frac{\Delta x_i}{x_i} < \frac{\Delta x_{ri}}{x_{ri}} \times \frac{x_{ri}}{x_i} + \frac{\Delta x_{ni}}{x_{ni}} \times \frac{x_{ni}}{x_i}$$

Prenons par exemple, après une deuxième dilution, les concentrations molaires de l'argon dans l'azote :

$$x_{2i} = 9 \times 10^{-6}$$

$$\frac{\Delta x_{2i}}{x_{2i}} = 0,23 \times 10^{-2}$$

$$x_{ri} = 0,5 \times 10^{-6} \pm 0,1 \times 10^{-6}$$