
Norme internationale



6143

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

Analyse des gaz — Détermination de la composition de mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes par comparaison

Gas analysis — Determination of composition of calibration gas mixtures — Comparison methods

Première édition — 1981-06-01

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6143:1981](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4b59380a-624c-43db-b523-d1897b79a918/iso-6143-1981)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4b59380a-624c-43db-b523-d1897b79a918/iso-6143-1981>

CDU 543.27 : 53.089.68

Réf. n° : ISO 6143-1981 (F)

Descripteurs : analyse de gaz, détermination, étalonnage, mélange de gaz, méthode par comparaison.

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 6143 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*, et a été soumise aux comités membres en octobre 1979.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

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

[ISO 6143:1981](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4b59380a-624c-43db-b523-d1897b79a918/iso-6143-1981>

Le comité membre du pays suivant l'a désapprouvée pour des raisons techniques :

Royaume-Uni

Analyse des gaz — Détermination de la composition de mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes par comparaison

0 Introduction

Les méthodes de comparaison sont généralement utilisées lorsqu'on se trouve en possession de réserves importantes de gaz, par exemple des mélanges gazeux sous pression. Ceux-ci sont obtenus par des méthodes qui ne s'accompagnent pas toujours d'une bonne précision, mais, d'un point de vue pratique, il est commode de les utiliser comme gaz pour étalonnage après avoir précisé par l'analyse les concentrations des constituants.

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale fournit les moyens de déterminer la composition de mélanges de gaz pour étalonnage en faisant appel à des méthodes par comparaison. La concentration de chacun des constituants du mélange doit être déterminée mais il y a lieu de noter que la précision sur la valeur de chaque concentration peut varier dans un domaine assez large, suivant le type d'appareil utilisé pour faire la comparaison.

La principale application des méthodes par comparaison est la préparation de grandes quantités de gaz pour des étalonnages fréquents d'analyseurs en travail de routine.

2 Principe

La préparation proprement dite du mélange de gaz peut être effectuée selon une méthode quelconque. En général, il s'agit d'une méthode rapide et peu précise, mettant en œuvre de grandes quantités de gaz.

La détermination de la composition du mélange ainsi réalisé et convenablement stabilisé et homogénéisé se fait, au moyen d'un analyseur, par comparaison à un ou plusieurs mélanges de gaz pour étalonnage de compositions voisines.

La précision dépend du soin pris pour effectuer l'analyse, de l'analyseur et de la qualité des mélanges de gaz pour étalonnage.

Pour minimiser les erreurs aléatoires de l'analyseur, il est souhaitable d'effectuer plusieurs déterminations et d'exploiter les résultats par voie statistique.

3 Mode opératoire

3.1 Emploi d'un seul mélange de gaz pour étalonnage pour la comparaison

On dispose d'un mélange de gaz pour étalonnage E composé des mêmes constituants et ayant des concentrations voisines de celles du mélange à analyser X. Ce mélange E a été préparé selon l'une des méthodes de préparation spécifiées dans les autres Normes internationales appropriées. Soit C_E la concentration de l'un des constituants du mélange E et C_X la concentration du même constituant du mélange à analyser X. On introduit successivement des prises d'essai de X et de E dans l'analyseur, et on calcule le rapport r des signaux respectifs Y_X et Y_E délivrés par l'analyseur.

Pour chaque constituant, on a, en fonction du rapport r ,

$$C_X = C_E \frac{Y_X}{Y_E} = C_E r$$

Pour rester dans les limites imposées par la pratique, on adopte comme erreur maximale celle qui est obtenue par le calcul d'erreurs; on garde donc $\Delta C_X / C_X$ défini au sens du calcul d'erreurs sur les mélanges primaires pour étalonnage et l'on donne à ΔY la valeur de l'intervalle de confiance au niveau de confiance 95 % pour la mesure sur Y estimée comme valeur moyenne d'une série de n mesures.

Sous réserve que les quantités d'échantillon soient introduites dans des conditions identiques (température, pression et éventuellement débit), l'erreur maximale relative sur la concentration C_X est donnée par la relation

$$\frac{\Delta C_X}{C_X} < \frac{\Delta C_E}{C_E} + 2 \frac{\Delta Y}{Y}; \quad Y_X \approx Y_E \equiv Y$$

NOTES

1 Cette méthode de calcul suppose que la courbe de réponse de l'analyseur est linéaire et passe par l'origine. Dans le cas où l'analyseur n'a pas une réponse linéaire, il est indispensable d'utiliser, pour la comparaison, plusieurs mélanges de gaz pour étalonnage.

2 On évalue les erreurs aléatoires de l'analyseur en procédant à une exploitation statistique des résultats.

Si la distribution des résultats est normale, on a

$$\Delta y = s_y \frac{t}{\sqrt{n}}$$

où

Δy est, par exemple, la limite de confiance à 95 % de chances de la mesure sur y estimée comme valeur moyenne d'une série de n mesures;

s_y est l'écart-type mesuré;

t est le coefficient de Student-Fischer.

On s'approche d'autant plus de la valeur vraie que l'exploitation statistique porte sur un plus grand nombre de mesures; on minimise ainsi l'influence des erreurs.

3.2 Emploi de deux mélanges de gaz pour étalonnage pour la comparaison

L'emploi de deux mélanges de gaz pour étalonnage permet de s'affranchir de la forme de la courbe de réponse de l'analyseur.

Ces mélanges doivent être composés des mêmes constituants que le mélange à analyser.

Soit Y_i la valeur du signal obtenu pour la concentration de valeur C_i .

On considère $C_1 < C_X < C_2$; on peut de plus considérer que les concentrations C_1 et C_2 sont très voisines de la concentration C_X , de sorte que le segment AB soit confondu avec la partie de la courbe de réponse de l'analyseur dans cette zone de mesure (voir figure 1).

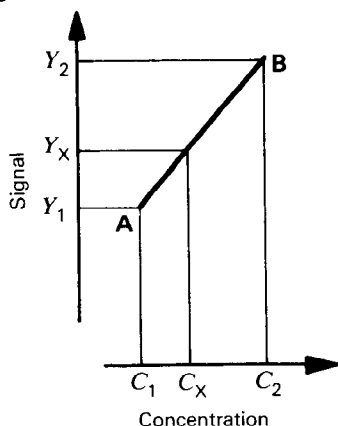


Figure 1 — Courbe du signal obtenu en fonction de la concentration

Dans ces conditions, la concentration C_X est calculée d'après l'une des formules

$$C_X = \frac{1}{S} (Y_S - Y_1) + C_1$$

avec $S = \frac{Y_2 - Y_1}{C_2 - C_1}$, c'est-à-dire que S est la pente de la courbe de réponse dans la région utilisée,

ou

$$C_X = C_1 + m(C_2 - C_1)$$

avec $m = \frac{Y_X - Y_1}{Y_2 - Y_1}$, $0 < m < 1$.

L'erreur absolue maximale sur la concentration C_X est donnée par la relation

$$\Delta C_X \leq (1 - m)\Delta C_1 + m\Delta C_2 + \frac{1}{S} [(1 - m)\Delta Y_1 + m\Delta Y_2 + \Delta Y_X]$$

où ΔC_1 , ΔC_2 , ΔY_1 , ΔY_2 et ΔY_X sont respectivement les erreurs absolues sur les concentrations et sur les réponses considérées.

On peut considérer que $\frac{\Delta C_1}{C_1} = \frac{\Delta C_2}{C_2} = \frac{\Delta C}{C}$

et

$$\frac{\Delta Y_1}{Y_1} = \frac{\Delta Y_2}{Y_2} = \frac{\Delta Y_X}{Y_X} = \frac{\Delta Y}{Y}$$

De plus

$$Y_X \approx Y_1 \approx Y_2$$

De sorte que l'expression de l'erreur relative devient

$$\frac{\Delta C_X}{C_X} < \frac{\Delta C}{C} + \frac{2Y_X \Delta Y}{SC_X Y}$$

où $\Delta Y/Y$ est la répétabilité de l'unité analytique pour la mesure considérée.

3.3 Étalonnage multipoints pour l'emploi avec la méthode de comparaison

L'emploi de mélanges de gaz multiples pour l'étalonnage permet de déterminer la courbe de réponse de l'analyseur (linéaire ou non linéaire). Cette méthode d'étalonnage permet d'employer un analyseur pour la comparaison sur toute la gamme de réponse utile. Pour éliminer les interférences éventuelles de réponse de l'analyseur, les mélanges de gaz pour

étalonnage ainsi que ceux à comparer doivent être composés de constituants identiques, à moins que l'on ne soit sûr que ces constituants n'influenceront pas la réponse de l'analyseur.

L'emploi d'autant de mélanges de gaz pour étalonnage qu'il est nécessaire, détermine statistiquement une courbe de réponse en mesurant la réponse de l'analyseur pour chaque mélange de gaz connu. Le nombre de mélanges de gaz pour étalonnage à utiliser dépend du type de réponse de l'analyseur mais doit être au minimum de trois. Après étalonnage, les mélanges à comparer peuvent être analysés en connaissant la réponse de l'ana-

lyseur, pour autant que le mélange inconnu soit respectivement inférieur ou supérieur à la réponse obtenue pour la concentration la plus forte et la plus faible. La fréquence avec laquelle l'étalonnage multipoints doit être répété dépend de l'historique de fonctionnement de l'analyseur spécifique utilisé. Le nombre de mesures requises pour obtenir une réponse de l'analyseur vraiment représentative doit être déterminé par traitement statistique, après avoir pris en considération la fidélité de l'analyseur et la précision requise.

Voir un exemple d'étalonnage multipoints en annexe.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 6143:1981](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4b59380a-624c-43db-b523-d1897b79a918/iso-6143-1981)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4b59380a-624c-43db-b523-d1897b79a918/iso-6143-1981>

Annexe

Exemple d'étalonnage multipoints

Cet exemple consiste à déterminer la concentration d'une série de mélanges de gaz pour étalonnage dans la gamme de 0 à 14 % de dioxyde de carbone selon la méthode de comparaison et un étalonnage multipoints. La méthode de comparaison employée fait intervenir un analyseur à faisceau de radiations infrarouge non dispersé et une série de mélanges de gaz pour étalonnage connus et vérifiés de dioxyde de carbone pour déterminer la réponse de l'instrument.

La précision des mélanges de dioxyde de carbone pour étalonnage connus est de $\pm 1 \%$, et il est souhaitable que les mélanges inconnus soient déterminés avec une incertitude totale de $\pm 5 \%$ sur le constituant dioxyde de carbone.

La réponse de l'analyseur à faisceau de radiations infrarouge non dispersé est déterminée à l'aide de mélanges de gaz pour étalonnage à environ 0—10—30—50—75 et 95 % de la gamme utile de l'analyseur. Ce nombre de points a été choisi pour définir avec précision la réponse de l'analyseur afin de satisfaire à l'incertitude totale requise de $\pm 5 \%$. La réponse de l'analyseur est portée sur une courbe après un calcul de régression, comme indiqué sur la figure 2. La réponse de l'instrument est soumise à de petites variations, et celles-ci sont compensées par référence au mélange de gaz pour étalonnage dont la concentration est la plus proche possible de celle du mélange inconnu. Le niveau de ces variations ne peut être déterminé que par l'expérience d'un instrument particulier. Dans le présent exemple, la réponse de l'analyseur en tout point ne doit pas varier de plus de $\pm 2 \%$ en valeur relative; dans le cas contraire ou si la constance de la réponse n'est pas connue, on doit redéfinir pour chaque emploi la courbe complète d'étalonnage.

Les réponses de l'analyseur sont mesurées trois fois aussi bien pour le mélange de gaz pour étalonnage que pour l'échantillon inconnu.

La vraie valeur de la teneur en dioxyde de carbone du mélange de gaz pour étalonnage dans le présent exemple est de 7,20 %. La valeur corrigée de l'échantillon inconnu est donnée par la formule

$$\text{Valeur corrigée inconnue} = \frac{\text{Première lecture de concentration du mélange inconnu} \times \text{Vraie valeur du mélange de gaz pour étalonnage}}{\text{Première lecture de concentration du mélange inconnu}}$$

soit :

$$\text{Valeur corrigée} = \text{Première lecture de concentration} \times \text{Facteur de correction}$$

Essai n°	Mélange pour étalonnage			Facteur de correction	Mélange inconnu		
	Vraie valeur %	Réponse %	Première lecture de concentration %		Réponse %	Première lecture de concentration %	Valeur corrigée %
1	7,20	65,6	7,20	1,000	74,7	8,86	8,86
2	7,20	65,3	7,17	1,004	74,2	8,81	8,85
3	7,20	65,0	7,13	1,010	74,8	8,88	8,97
						Moyenne	8,89

La concentration moyenne inconnue calculée étant de 8,89 %, l'écart maximal par rapport à la moyenne est

$$\frac{8,97 - 8,89}{8,89} \times 100 = 0,9 \%$$

Cette procédure est répétée pour chaque mélange à déterminer. Le nombre de déterminations requises dépend de la répétabilité et de la reproductibilité obtenues.

Dans le présent exemple, il a été demandé que l'incertitude totale ne dépasse pas $\pm 5 \%$, de sorte que trois déterminations conviennent.

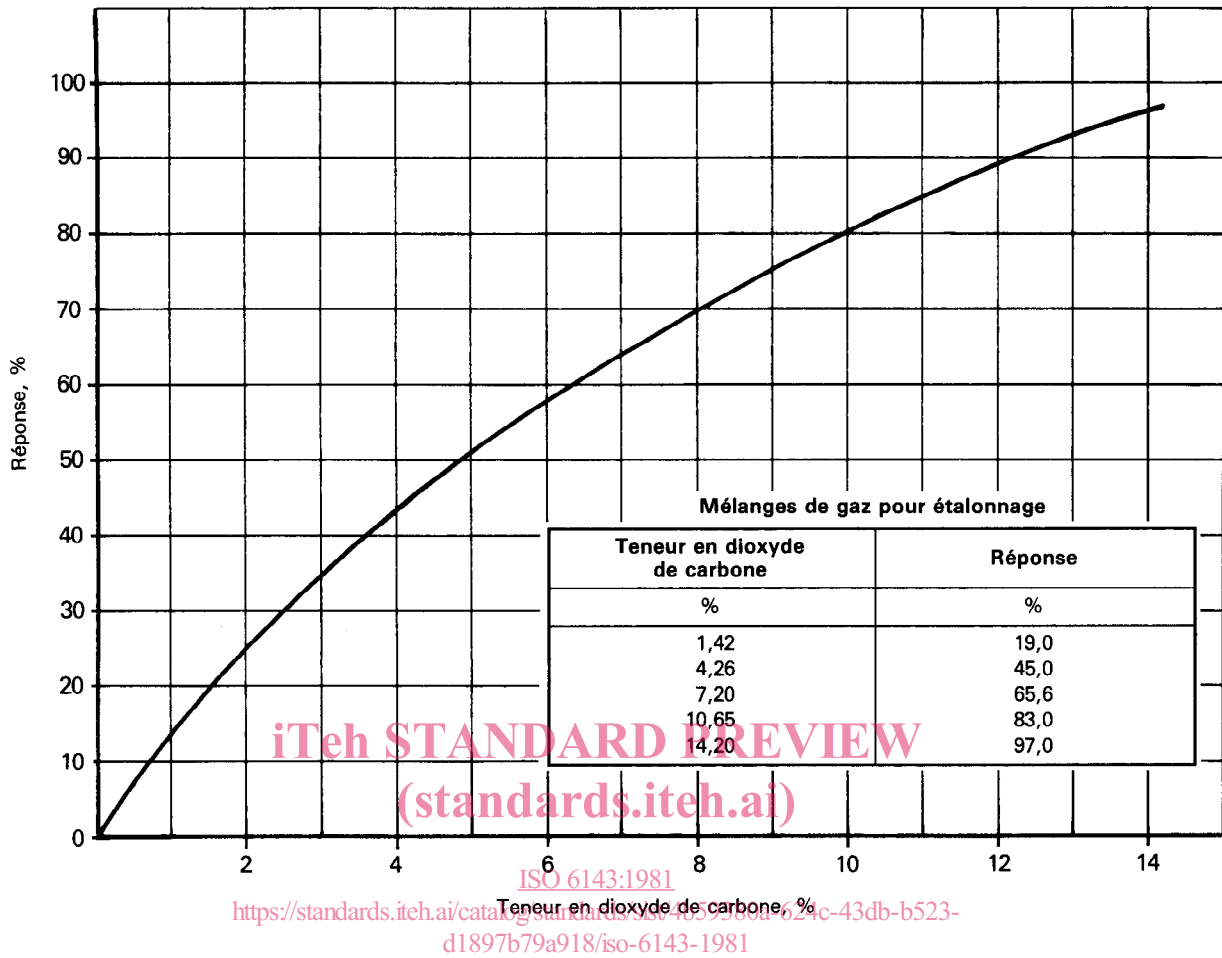


Figure 2 – Courbe de réponse de l'analyseur aux mélanges de gaz pour étalonnage

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6143:1981

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4b59380a-624c-43db-b523-d1897b79a918/iso-6143-1981>