

---

# Norme internationale



# 6144

---

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

---

## Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes volumétriques statiques

*Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Static volumetric methods*

Première édition — 1981-07-01

ITEH STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

[ISO 6144:1981](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/921448ad-44d4-4d16-ab68-bf9403900165/iso-6144-1981>

---

CDU 543.27 : 53.089.68

Réf. n° : ISO 6144-1981 (F)

Descripteurs : analyse de gaz, étalonnage, mélange de gaz, méthode volumétrique.

## 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 6144 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*, et a été soumise aux comités membres en décembre 1979.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	Égypte, Rép. Arabe d'	<a href="#">ISO 6144:1981</a>	Philippines
Allemagne, R.F.	Espagne	<a href="#">http://standards.iso.org/standards/catalog/standards/sist/921448ad-44d4-4d16-ab68-bf940390019/iso-6144-1981</a>	Pologne
Australie	France		Royaume-Uni
Belgique	Italie		Tchécoslovaquie
Bulgarie	Pays-Bas		URSS

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

# Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes volumétriques statiques

## 1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie des méthodes volumétriques statiques de préparation des mélanges de gaz pour étalonnage à des pressions de l'ordre de grandeur de la pression atmosphérique.

Ces méthodes s'appliquent à des mélanges de gaz dont les concentrations sont situées entre  $10^{-6}$  et  $10^{-1}$  (V/V), pour lesquelles l'incertitude relative se situe entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$ .

## 2 Principes des méthodes

### 2.1 Principes généraux

Les opérations s'effectuent en trois temps à une température donnée :

- Mesure : on remplit une capacité de volume connu  $v$  du constituant à analyser à une pression mesurée  $p$  voisine de la pression atmosphérique ou le plus souvent égale à celle-ci.
- Transfert : on transfère le volume  $v$  du constituant dans une capacité réservoir de volume connu  $V$  préalablement mise sous vide au moins partiel.
- Dilution : on complète le remplissage de cette capacité par le gaz de complément choisi jusqu'à l'obtention de la pression finale  $P$  désirée généralement supérieure à la pression atmosphérique pour permettre une utilisation commune du mélange.

La concentration en volume  $C_1$  du constituant, obtenue après la première dilution, pratiquement égale, à ces niveaux de pression, à la concentration en fraction molaire, est donnée par la formule

$$C_1 = C_0 \frac{p_1 v_1}{P_1 V_1} = C_0 D_1 \quad \dots (1)$$

où

$C_0$  est la concentration initiale du constituant utilisé ( $C_0 \approx 1$ );

$D_1$  est le facteur de dilution de la première opération.

Le mode opératoire décrit précédemment suffit généralement pour obtenir une incertitude relative inférieure à  $10^{-2}$  sur des concentrations dont l'ordre de grandeur est de  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  (V/V).

En fait, les valeurs de  $p$  et  $P$  jouent ici le rôle de facteurs de correction afin d'atteindre la concentration en volume. De ce fait, seul le rapport sans dimension  $p/P$  est significatif; on peut donc mesurer  $p$  et  $P$  avec un système simple, par exemple un manomètre à mercure. Lorsque la concentration molaire est donnée, on doit éventuellement tenir compte des corrections dues au facteur de compressibilité  $Z$ .

Dans l'état actuel des connaissances des facteurs de «compressibilité»  $Z$  pour les mélanges de gaz, on admet ici que la variation de  $Z$  pour un mélange binaire est une fonction linéaire des concentrations des constituants. Pour des mélanges de gaz pour étalonnage avec un constituant polaire mineur dans un gaz de complément peu différent des gaz parfaits, le facteur de correction  $Z$  n'est donc significatif qu'au niveau de la mesure (c'est-à-dire  $p_1 v_1 / Z_1$ )<sup>1)</sup>. Pour des mélanges de gaz dont le gaz de complément présente des écarts importants par rapport aux gaz parfaits, les facteurs de correction  $Z$  doivent être calculés en adoptant la même hypothèse de linéarité; il ne semble pas intéressant d'entrer plus dans le détail d'autres corrections, compte tenu de la destination finale actuelle des mélanges de gaz pour étalonnage.

Dans le cas de mélanges à des concentrations plus faibles [ $10^{-6}$  à  $10^{-4}$  (V/V)], pour obtenir une précision acceptable, on est amené à opérer par dilutions successives : on réalise un mélange primaire de concentration  $C_1$  situé entre  $10^{-3}$  et  $10^{-1}$  et on le dilue ensuite en reprenant le même mode opératoire

1) Afin d'éliminer cette source d'erreur, pour un constituant non parfait en faible concentration, le volume  $v_1$  peut par exemple être rempli d'un mélange obtenu par méthode gravimétrique dans lequel le constituant est à une concentration suffisamment faible pour que la correction  $Z$  soit négligeable.

(mesure, transfert, dilution). La concentration finale désirée  $C_2$  après la deuxième dilution est donnée par la formule

$$C_2 = C_1 D_2$$

où

$C_1$  est la concentration du constituant dans le mélange après la première dilution;

$D_2$  est le facteur de dilution pour la seconde dilution, calculé à partir des données de pression et de volume, comme dans la formule (1), c'est-à-dire

$$D_2 = \frac{p_2 v_2}{P_2 V_2}$$

où

$p_2, v_2$  sont les valeurs de la pression et du volume du mélange à la concentration  $C_1$ ;

$P_2, V_2$  sont les valeurs correspondantes pour le récepteur contenant la concentration finale du gaz  $C_2$ .

Il s'ensuit que

$$C_2 = C_1 \frac{p_2 v_2}{P_2 V_2} = C_0 \frac{p_1 v_1}{P_1 V_1} \times \frac{p_2 v_2}{P_2 V_2} \dots (2)$$

Une troisième dilution peut également être effectuée, ce qui donne (en employant les mêmes notations)

$$C_3 = C_2 D_3 = C_2 \frac{p_3 v_3}{P_3 V_3} = C_0 \frac{p_1 v_1}{P_1 V_1} \times \frac{p_2 v_2}{P_2 V_2} \times \frac{p_3 v_3}{P_3 V_3}$$

## 2.2 Précautions à prendre, évaluation des incertitudes

2.2.1 Afin d'obtenir des résultats valables en appliquant le mode opératoire décrit en 2.1, on doit

- a) utiliser des capacités et des lignes de transfert réalisés avec des matériaux ne donnant pas de phénomènes d'absorption avec les constituants visés, par exemple verre et PTFE;
- b) opérer de façon à éviter les élévations de température de la capacité de mesure ou de la capacité réservoir lors de leur remplissage en utilisant des gants, par exemple lors des manipulations.

2.2.2 Étant donné les difficultés pratiques pour évaluer l'incertitude par des méthodes statistiques, on retient les valeurs définies par le calcul d'erreurs tiré de la formule (2).

$$\frac{\Delta C_n}{C_n} = \frac{\Delta C_0}{C_0} + \sum_1^n \frac{\Delta p}{p} + \sum_1^n \frac{\Delta P}{P} + \sum_1^n \frac{\Delta v}{v} + \sum_1^n \frac{\Delta V}{V} \dots (3)$$

où  $n$  est le nombre de dilutions.

2.2.3 Il faut tenir compte, comme dans les autres méthodes, des corrections de pureté des échantillons du constituant et du gaz de complément utilisés :

a) **échantillon du constituant** : il est généralement considéré comme étant à une concentration  $C > 1 - y$ , où  $y$  est le taux maximal d'impureté du constituant.

On peut prendre pour les calculs  $C = 1 - \frac{y}{2}$  et introduire  $\pm \frac{y}{2}$  au niveau du calcul d'erreur.

b) **échantillon du gaz de complément** : dans le cas des mélanges à faibles concentrations en constituant, il y a souvent lieu de mesurer la concentration résiduelle  $C_c \pm \Delta C_c$  en constituant visé dans le gaz de complément utilisé, et de l'ajouter à la concentration calculée d'après les données des coefficients de dilution.

L'incidence sur le calcul d'erreur est généralement négligeable aux fortes concentrations.

Aux faibles concentrations, la formule (3) devient

$$\frac{\Delta C_2}{C_2} = \frac{\Delta C_0}{C_0} + \sum \frac{\Delta p}{p} + \sum \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta C_c}{C_2} \dots (3')$$

$$= \frac{\Delta C_0 D}{C_0 D} + \frac{\Delta C_c}{C_2}$$

## 3 Exemples de réalisations

### 3.1 Méthode utilisant des capacités en verre

#### 3.1.1 Principe

Le stade mesure du constituant à analyser se réalise dans des ampoules jaugées de capacité allant de 10 à 400 cm<sup>3</sup> environ.

Ces ampoules sont jaugées par pesée d'eau ou de mercure : on détermine les volumes avec des précisions variant de 0,01 à 0,1 cm<sup>3</sup> pour des ampoules de 10 à 400 cm<sup>3</sup>.

Le remplissage (voir figure 1) de ces ampoules jaugées, munies de robinets à pointe en polytétrafluoréthylène (PTFE), s'opère par balayage par le constituant à analyser : un tube de sortie assez long empêche les rétrodiffusions de l'air ambiant vers l'ampoule.

Le transfert du volume mesuré dans la capacité réservoir de mélange (voir figure 2) s'opère par des lignes en verre. Lorsque les jonctions des tubes en verre se font par des tuyaux de caoutchouc, on veillera à ce que la surface de contact entre le caoutchouc et les gaz soit minimale. On fait d'abord le vide dans la capacité réservoir et on véhicule le constituant mesuré de l'ampoule jaugée vers le réservoir par balayage avec le gaz diluant.

On termine (voir figure 2) lentement le remplissage de la capacité réservoir par le gaz diluant; le manomètre à mercure est utilisable du fait que le constituant n'est jamais en contact avec le mercure. Le remplissage du réservoir est ajusté à deux fois la pression atmosphérique pour des raisons de commodité de transfert du mélange pour utilisation ultérieure.

### 3.1.2 Appareillage

**3.1.2.1 Ballon**, d'environ 3 dm<sup>3</sup> de capacité, en verre borosilicaté épais, contenant trois tubes en PTFE ( $V < 0,3 \text{ cm}^3$ ), muni de deux robinets à pointe en PTFE à voie de 3 mm.

**3.1.2.2 Manomètre en U à mercure**, dont les deux branches ont une hauteur d'environ 1 m; la branche droite est munie, à sa partie supérieure, de deux robinets à pointe en PTFE à voie de 2 mm.

**3.1.2.3 Soupape à eau.**

**3.1.2.4 Barboteur à huile de vaseline.**

**3.1.2.5 Compteur à gaz.**

**3.1.2.6 Ampoules jaugées**, dont les volumes vont de 10 à 400 cm<sup>3</sup> environ. La forme de ces ampoules doit être conçue de manière à assurer un transfert total du constituant avec un volume de gaz de complément raisonnable : il est recommandé d'adopter une forme cylindrique avec un rapport longueur/diamètre compris en 3 et 5. En pratique, on vérifiera, par analyse, lors de la première utilisation de l'ampoule, l'absence de constituant après le transfert.

**3.1.2.7 Pompe à palettes**, équipée d'un piège refroidi dans l'azote liquide et manomètre à mercure différentiel.

**3.1.2.8 Bouteille de constituant gazeux.**

Il doit être de pureté connue.

NOTE — Pour l'exemple donné en 3.1.3 et 3.1.4, ce gaz est du monoxyde de carbone (CO) de concentration garantie > 99,99 %.

**3.1.2.9 Bouteille de gaz de complément.**

Il doit être de pureté connue et la concentration du constituant doit également être connue.

NOTE — Pour l'exemple donné en 3.1.3 et 3.1.4, ce gaz est de l'azote de concentration garantie > 99,998 % et contenant  $0,5 \pm 0,1$  ppm de monoxyde de carbone.

**3.1.2.10 Vanne à aiguille**, pour le réglage du débit de constituant gazeux pendant la mesure.

**3.1.2.11 Manodétendeur à deux étages**, à membranes d'acier inoxydable et équipé en sortie d'une vanne à aiguille pour les opérations transfert et dilution.

### 3.1.3 Mode opératoire pour la préparation d'un mélange de monoxyde de carbone dans l'azote

**AVERTISSEMENT** — Le monoxyde de carbone est un gaz très toxique [concentration limite admise = 50 ppm (V/V)]. Toutes les précautions nécessaires doivent être prises pour s'assurer que l'appareil qui le contient est étanche et que toute sortie est ventilée vers l'atmosphère extérieure. Toutes les manipulations doivent être effectuées sous hotte ventilée.

Des risques d'explosion pourraient survenir lorsque le ballon est agité en 3.1.3.2; cette opération doit donc être effectuée muni de gants et de lunettes de protection. Si nécessaire, un récipient de sécurité sera employé.

#### 3.1.3.1 Mesure de CO pur (voir figure 1)

a) Remplissage de l'ampoule avec CO

Ouvrir les robinets 1 et 2 de l'ampoule, fermer le robinet 3 et rincer l'ampoule avec un volume de CO supérieur à 20 fois le volume de celle-ci (lu sur le compteur). Diminuer ensuite le débit de CO pour avoir un bulle à bulle au barboteur. Fermer dans l'ordre le robinet 2, la vanne à aiguille et le robinet 1.

b) Équilibrage à la pression atmosphérique du CO contenu dans l'ampoule

Ouvrir le robinet 3, puis le robinet 2; l'excédent de CO sort par la soupape dont le tube central affleure la surface de l'eau.

Dès que la soupape ne débite plus, fermer le robinet 2 en prenant soin de ne pas mettre les mains sur l'ampoule. Noter la température ambiante et la pression atmosphérique.

Débrancher l'ampoule et faire le vide dans les tubulures extérieures des robinets pour chasser le CO.

NOTE — Toutes les manipulations doivent être effectuées sous hotte.

#### 3.1.3.2 Préparation du mélange (voir figure 2)

Préalablement, le détendeur et le robinet de la bouteille d'azote sont en position fermée, la vanne à aiguille est complètement ouverte.

Brancher l'ampoule contenant CO mesuré à la branche droite du manomètre en U et au robinet 4 du ballon, puis la pompe à palettes au robinet 5.

Ouvrir les robinets 4 et 5, faire le vide dans le ballon. Lorsque le vide est atteint (lu sur le manomètre différentiel), fermer le robinet 5.

Brancher la pompe à palettes au robinet 6 de la branche droite du manomètre, ouvrir lentement le robinet 1, ouvrir le robinet de la bouteille d'azote, régler la pression à l'aide du manodétendeur pour qu'elle soit légèrement supérieure à deux fois la pression désirée.

Ouvrir légèrement le robinet 6; l'azote de la bouteille passe dans la branche droite du manomètre, puis est aspiré par la pompe. Rincer durant 1 min, puis fermer le robinet 1 et ouvrir complètement le robinet 6.

Dès que le vide est atteint dans la branche droite du manomètre en U, fermer le robinet 6, ouvrir partiellement le robinet 1 et contrôler la pression réglée. Ouvrir le robinet 3, puis lentement le robinet 2; l'azote rince l'ampoule. Afin que le constituant mesuré soit complètement transféré de l'ampoule jaugée vers la capacité réservoir, il est recommandé d'utiliser, pour cette opération, un volume de gaz de complément au moins 10 fois plus grand que le volume de l'ampoule.

Régler l'ouverture du robinet 2 pour que la pression dans la branche droite du manomètre soit toujours supérieure à la pression atmosphérique.

Lorsque le robinet 2 est complètement ouvert, régler le débit d'azote avec le robinet 1 qui permet d'ajuster à la pression désirée dans le ballon.

Dès que cette pression est atteinte (lue sur le manomètre), fermer dans l'ordre les robinets 1 et 4.

Ouvrir légèrement le robinet 6 pour ramener l'azote à la pression atmosphérique dans l'ampoule et la branche droite du manomètre. Cette pression étant atteinte, fermer dans l'ordre les robinets 6, 2 et 3.

Débrancher le ballon de l'ampoule, l'agiter en tournant dans tous les sens. L'homogénéisation du mélange est effectuée grâce au déplacement des tubes en PTFE placés initialement dans le ballon.

Le mélange est alors prêt pour l'utilisation.

À partir de ce mélange, qui est à une pression égale à deux fois la pression atmosphérique, on peut prélever plusieurs ampoules jaugées pour préparer des mélanges à plus faible teneur en CO par dilution, en opérant comme précédemment.

### 3.1.4 Exemple de préparation d'une gamme de mélanges monoxyde de carbone/azote par dilutions successives

Un mélange initial dans la gamme 1 000 à 10 000 ppm (V/V) de monoxyde de carbone est préparé conformément à 3.1.3 et des pipettes sont ensuite remplies de gaz étalons et diluées conformément à 3.1.3.1 et 3.1.3.2 pour produire une série de mélanges dans les gammes

- 100 à 1 000 ppm (V/V)
- 10 à 100 ppm (V/V)
- 1 à 10 ppm (V/V)

3.1.4.1 La réalisation courante de ces opérations est facilitée par l'utilisation d'une série de capacités jaugées par pesée d'eau

ou de mercure à température contrôlée : un exemple de série utilisée pour les besoins courants d'un laboratoire est donné dans le tableau 1 avec la précision sur les mesures de volume et les caractéristiques des balances utilisées pour ces mesures.

3.1.4.2 Les suites d'opérations effectuées pour la préparation de mélanges situés dans les quatre zones de concentration visées sont schématisées sur le tableau 2.

3.1.4.3 Le détail des calculs d'erreurs sur les concentrations obtenues est donné dans l'annexe B.

Les erreurs sur les mesures du volume sont prises dans le tableau 1.

Les erreurs sur les mesures de pression sont de

± 0,1 mmHg sur la pression atmosphérique  $p$  (baromètre de Fortin);

± 1 mmHg sur la pression  $P$  lue sur un manomètre à mercure.

## 3.2 Méthode utilisant un piston mobile

### 3.2.1 Appareillage

3.2.1.1 L'appareillage est présenté de manière schématique à la figure 3.2.1.181. ISO 6144-1981

Il consiste en un cylindre en verre d'environ 60 cm de longueur et 10 cm de diamètre. Ce cylindre est muni d'un piston libre en acier inoxydable avec des joints de piston en PTFE qui assurent un bon ajustement avec les parois en verre du cylindre. Le gaz contenu dans le cylindre peut circuler à travers ces joints.

Le cylindre en verre est placé dans un cadre qui peut pivoter de 360°. Par ce mouvement tournant, le piston va tomber sous l'effet de son propre poids au fond du cylindre. La vitesse de chute du piston peut être réglée en ajustant l'angle d'inclinaison du cylindre en verre.

Les raccords d'entrée et de sortie sont reliés aux extrémités du cylindre et les lignes en acier inoxydable sont alimentées par l'intermédiaire de joints flexibles au centre de l'appareillage.

Le panneau de réglage principal du système comprend une vanne d'échantillonnage de chromatographe en phase gazeuse avec une boucle d'étalonnage. La même ligne comporte également un dispositif à septum pour les introductions à la seringue. Une vanne est fixée sur cette ligne pour permettre d'ajuster les conditions de l'échantillon à la pression atmosphérique pendant les opérations.

En choisissant des vannes appropriées, on peut créer un système en circuit fermé. Le retournement du cylindre en verre fait alors bouger le piston et entraîne le gaz enfermé, dans le système. Du fait que du gaz traverse également les joints du piston, cette circulation de gaz s'avère constituer un moyen de mélange très efficace.

**3.2.1.2** L'appareillage supplémentaire comprend les éléments suivants :

**a) Bouteille de constituant gazeux.**

Il doit être de pureté connue.

NOTE — Pour l'exemple donné de 3.2.3 à 3.2.5, ce gaz est du monoxyde de carbone (CO) de concentration garantie > 99,95 %.

**b) Bouteille de gaz de complément.**

Il doit être de pureté connue et la concentration du constituant doit également être connue.

NOTE — Pour l'exemple donné de 3.2.3 à 3.2.5, ce gaz est de l'azote de concentration garantie > 99,998 % et ne contenant pas plus de 0,1 ppm de monoxyde de carbone.

Les deux bouteilles [a) et b)] doivent être munies d'un détendeur fournissant une pression de sortie d'au moins 20 kPa.

**c) Seringue à gaz.**

**3.2.2 Méthode de fonctionnement**

Les précautions suivantes doivent être prises.

**3.2.2.1** Un système d'isolation thermique doit être fixé au corps de la seringue pour éviter l'influence de la température pendant le maniement.

**3.2.2.2** Pour éliminer l'erreur de l'opérateur, des cales d'épaisseur métalliques doivent être employées avec chaque seringue. Ces cales fixées entre le corps de la seringue et le piston permettent l'injection du volume fixé correspondant.

**3.2.2.3** Toutes les seringues, la vanne et les boucles d'échantillonnage doivent être étalonnées avec précision. L'étalonnage de la seringue peut être réalisé en la remplissant d'eau et en injectant cette eau dans un récipient taré. La masse de plusieurs injections peut alors être déterminée et le volume de la seringue calculé avec précision. Le volume du grand récipient est ensuite vidé et l'eau pesée. Un calcul faisant intervenir la masse volumique donne le volume total.

**3.2.3 Mode opératoire**

**3.2.3.1** Raccorder la bouteille d'azote à l'entrée marquée «gaz de complément» et ajuster le régulateur d'azote à 15 kPa.

**3.2.3.2** Raccorder la bouteille de monoxyde de carbone à l'entrée marquée «gaz pur» et ajuster le régulateur de monoxyde de carbone à 15 kPa (voir 3.1.3, Avertissement).

L'appareillage doit alors être purgé de tout gaz contaminant. Se reporter à la figure 3 pour suivre les manipulations pour la purge de l'appareillage et la préparation du mélange de gaz.

**3.2.3.3** Mettre la vanne en position 1. Le gaz de complément passe dans le cylindre en verre, au-delà du piston, et est évacué vers l'atmosphère.

**3.2.3.4** Tourner plusieurs fois le cylindre de verre de 180°. Le piston peut alors monter et tomber dans le cylindre pour faciliter la purge.

**3.2.3.5** Mettre la vanne en position 2.

**3.2.3.6** Ajuster le débit de monoxyde de carbone à 5 ou 10 l/min.

**3.2.3.7** Introduire la seringue dans le septum marqué «extraction de l'échantillon».

**3.2.3.8** Purger la seringue par un mouvement alternatif du piston.

**3.2.3.9** Remplir la seringue avec du monoxyde de carbone et la retirer du septum.

**3.2.3.10** Ajuster la seringue à la marque préindiquée.

**3.2.3.11** Introduire la seringue dans le septum marqué «injection de l'échantillon».

**3.2.3.12** Injecter la quantité prévue de monoxyde de carbone dans l'appareillage.

**3.2.3.13** Mettre la vanne en position 3.

**3.2.3.14** Mélanger les gaz dans l'appareillage en faisant tourner le cylindre durant au moins 10 min. Le piston libre tombe alors doucement au fond du cylindre. Une certaine partie du gaz circule dans le système alors qu'une autre partie traverse le joint du piston, effectuant ainsi un mélange efficace.

**3.2.3.15** Pour utiliser le mélange de gaz pour étalonnage préparé, le dispositif est ensuite connecté directement à l'entrée de l'appareil de mesure. On met la vanne en position 4. Le débit de gaz dans l'analyseur est réglé par ajustement de l'angle d'inclinaison du cylindre et la vitesse de chute du piston. On utilise environ 2/3 du volume du cylindre en verre pour l'étalonnage, le reste du gaz s'échappe au delà du piston et se mélange à l'air aspiré.

NOTE — Au cours de l'opération ci-dessus, on introduit le gaz de complément avec la vanne évent en position ouverte. De ce fait, tous les mélanges de gaz sont réalisés à la pression atmosphérique. Cela évite toute surpression dans la seringue pouvant causer des erreurs de mesure pendant l'injection et des fuites éventuelles au point d'injection ou au piston. Toute perte de gaz de complément du système est évitée du fait de la position du piston entre le point d'injection et la vanne évent.

**3.2.4 Exemple de calcul pour la préparation d'un mélange de 100 ppm (V/V) de monoxyde de carbone dans l'azote**

Le contenu du cylindre en verre est donné, en parties par million [ppm (V/V)], par la formule

$$\frac{v}{V} \times 10^6$$

où

$v$  est le volume, en millilitres, de constituant gazeux injecté;

$V$  est le volume total, en millilitres, du cylindre en verre et des tuyauteries associées.

Pour l'exemple considéré :

$$v \text{ (volume injecté de monoxyde de carbone)} = 400 \pm 4 \mu\text{l}$$

$$V = 4\,032 \pm 5 \text{ ml}$$

Concentration du monoxyde de carbone dans le mélange de gaz final :

$$\frac{0,4}{4\,032} \times 10^6 = 99,2 \text{ ppm (V/V)}$$

**3.2.5 Calcul de l'erreur relative, en pourcentage, sur la préparation d'un mélange de 100 ppm (V/V) de monoxyde de carbone dans l'azote**

Erreur relative sur la détermination du volume final :

$$4\,032 \pm 5 \text{ ml, soit } \frac{5 \times 100}{4\,032} = 0,12 \%$$

Erreur relative sur la détermination du monoxyde de carbone injecté :

$$400 \pm 4 \mu\text{l, soit } \frac{4 \times 100}{400} = 1 \%$$

Soit un total  $\frac{\Delta C}{C}$  de 1,12 %.

Tableau 1 – Exemple de série des capacités utilisables

Volume de la capacité (cm <sup>3</sup> )	Précision de la détermination du volume (cm <sup>3</sup> )	Caractéristiques de la balance utilisée pour la pesée
10,27 10,31 10,31 10,34 25,99 26,02 60,50 94,60	± 0,01	Portée maximale : 200 g Sensibilité : ± 0,1 mg
124,60 185,08 243,7 252,8 254,4 257,4 269,8 322,7 333,3 383,6	± 0,1	Portée maximale : 1 200 g Echelle : 100 g Sensibilité : ± 10 mg
3 015 3 024 3 038 3 044 3 055 3 060 3 092 3 095	± 0,5	Portée maximale : 5 500 g Lecture directe sur l'échelle : 3 000 g Sensibilité : ± 0,25 g (1/4 de division)



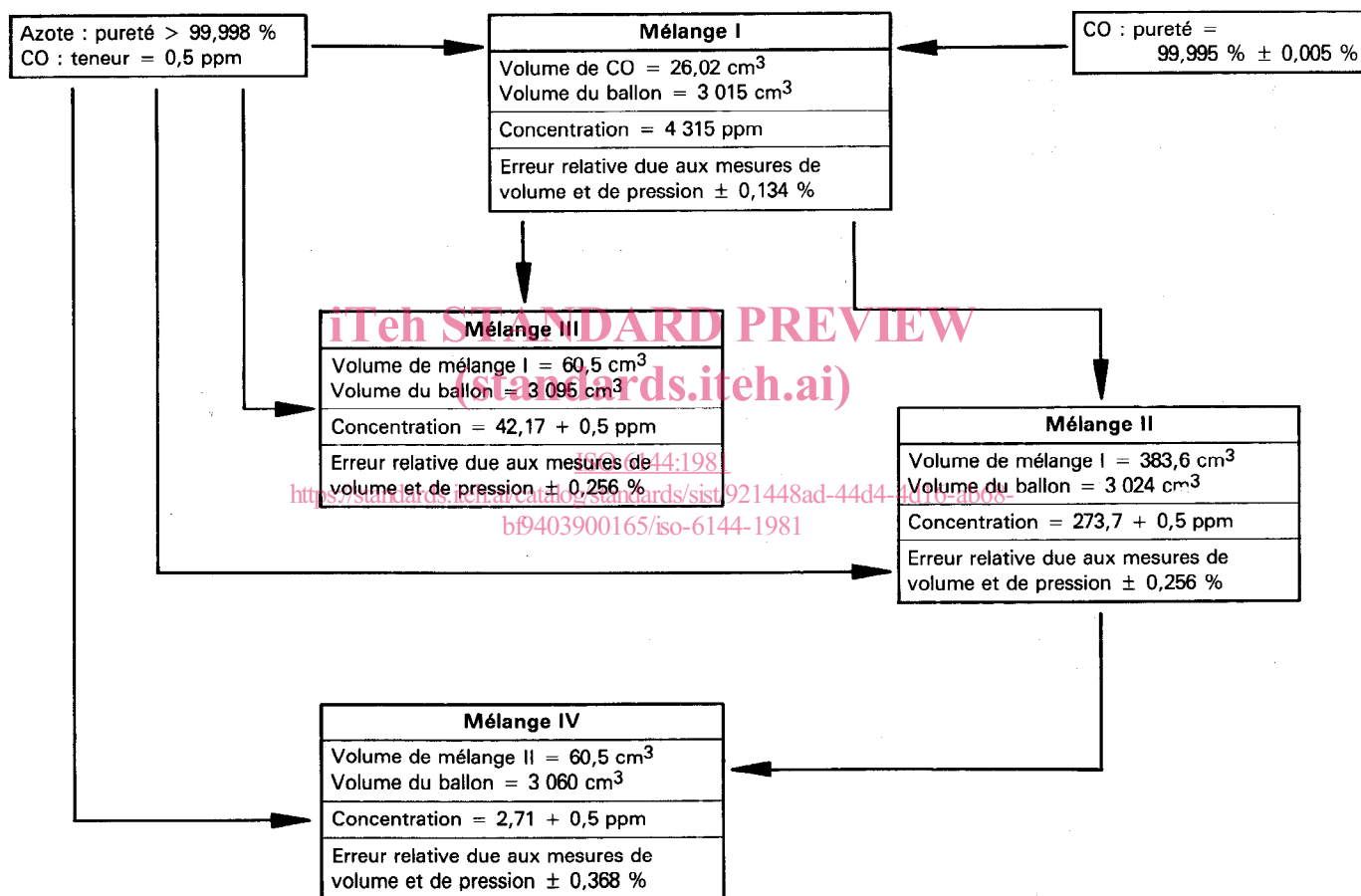
**Tableau 2 — Exemple de représentation schématique pour la préparation des mélanges pour étalonnage de monoxyde de carbone dans l'azote à 4 315 — 274,2 — 42,67 et 3,21 ppm (V/V) conformément au mode opératoire décrit en 3.1.3**

Volumes des ballons utilisés : 3 015 ± 0,5; 3 024 ± 0,5; 3 060 ± 0,5; 3 095 ± 0,5 cm<sup>3</sup>.

Volumes des pipettes de gaz utilisés : 26,02 ± 0,01; 60,5 ± 0,01; 383,6 ± 0,1 cm<sup>3</sup>.

Pression atmosphérique : 760 ± 0,1 mmHg<sup>1)</sup>.

Pression dans le ballon : 1 520 ± 1 mmHg<sup>1)</sup>.



1) Mesurée sur le même manomètre à mercure. Il n'est pas nécessaire de convertir la lecture en unités SI.