
Norme internationale



6145/1

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

Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes volumétriques dynamiques — Partie 1 : Méthodes d'étalonnage

Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Dynamic volumetric methods — Part 1 : Methods of calibration

Première édition — 1986-10-15

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6145-1:1986](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5038a0eb-e6f8-4cc6-b31b-38492c99347d/iso-6145-1-1986)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5038a0eb-e6f8-4cc6-b31b-38492c99347d/iso-6145-1-1986>

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 créé à cet effet. 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. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 6145/1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*.

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que toutes les Normes internationales sont de temps en temps soumises à révision et que toute référence faite à une autre Norme internationale dans le présent document implique qu'il s'agit, sauf indication contraire, de la dernière édition.

ISO 6145-1:1986

Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes volumétriques dynamiques — Partie 1 : Méthodes d'étalonnage

0 Introduction

Les méthodes volumétriques dynamiques consistent à introduire un débit donné q_A de gaz A dans un débit constant q_B d'un gaz de complément B. Le gaz A peut être un constituant pur I ou un mélange, défini par sa concentration C_{IA} en constituant I, obtenu par une autre méthode de préparation.

Le débit du mélange des gaz A et B résultant M, dans lequel la concentration¹⁾ du constituant I est C_{IM} , est égal à q_M . La concentration finale C_{IM} est calculée à partir des débits des gaz A et B ou à partir du rapport q_A/q_B ou encore par le mesurage de la concentration du constituant I dans le mélange résultant, tel que donné par l'équation

$$C_{IM} = C_{IA} \left(\frac{q_A}{q_A + q_B} \right)$$

Dans cette formule, il est présumé que C_{IB} , concentration du constituant I dans le gaz B, est égale à zéro.

L'introduction du gaz A peut être continue (par exemple, tube à perméation) ou pseudo-continue (par exemple, pompe volumétrique à piston). Une chambre d'homogénéisation du mélange devrait être insérée dans le système avant l'analyseur et elle est particulièrement essentielle dans le cas d'une introduction pseudo-continue. Le débit du constituant A est mesuré soit directement en termes de volume ou de masse, soit indirectement par mesurage de la variation d'une propriété physique.

Les techniques de préparation volumétriques dynamiques produisent un débit continu de mélanges de gaz pour étalonnage dans l'analyseur mais en général ne permettent pas de constituer une réserve de gaz par stockage sous pression.

Les principales techniques utilisées pour la préparation des mélanges sont les suivantes :

- a) pompes volumétriques ;
- b) injections périodiques ;
- c) injection continue ;
- d) capillaire ;

- e) orifices avec écoulement sonique ;
- f) régulateurs de débit-masse ;
- g) diffusion ;
- h) perméation.

Dans tous les cas, et plus particulièrement s'il s'agit de mélanges très dilués, les matériaux utilisés pour l'appareillage doivent être choisis en fonction de leur résistance à la corrosion et de leur faible capacité d'absorption (le plus souvent verre, PTFE ou acier inoxydable). Il faut cependant remarquer que ces phénomènes sont moins importants pour les méthodes volumétriques dynamiques que pour les méthodes statiques.

De nombreuses variantes ou combinaisons des techniques principales peuvent être envisagées et on peut également préparer des mélanges de plusieurs constituants par dilutions successives.

Certaines de ces techniques permettent le calcul de la concentration finale du mélange de gaz sur la base d'informations d'ordre physique (par exemple, taux de diffusion, débit au travers de capillaires). Cependant, toutes les techniques étant des méthodes dynamiques qui s'appuient sur des débits stables, la présente Norme internationale souligne l'importance de l'étalonnage des techniques par mesurage des débits individuels ou de leurs rapports ou par détermination de la concentration finale du mélange. Cette méthode d'étalonnage définit la précision de la composition du mélange de gaz pour étalonnage : la technique volumétrique dynamique employée a une certaine variabilité associée. La connaissance de la composition du mélange final dépend à la fois de la méthode d'étalonnage et de la technique de préparation.

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale constitue la partie 1 de l'ISO 6145, qui traite des diverses méthodes volumétriques dynamiques utilisées pour la préparation des mélanges de gaz pour étalonnage.

1) Dans la présente Norme internationale, le terme «concentration» désigne soit une concentration, soit un titre massique, volumique ou molaire, soit un rapport de pressions.

Elle décrit les méthodes d'étalonnage impliquées dans la préparation des mélanges de gaz pour étalonnage par les techniques volumétriques dynamiques. Elle donne également une présentation succincte d'une liste non exhaustive d'exemples de techniques volumétriques dynamiques qui sont décrits plus en détail dans les autres parties de l'ISO 6145.

2 Références

ISO 6142, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes pondérales.*

ISO 6143, *Analyse des gaz — Détermination de la composition de mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes par comparaison.*

ISO 6147, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthode par saturation.*

ISO 6349, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthode par perméation.*

ISO 7395, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes dynamiques massiques.*

ISO 6145, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes volumétriques dynamiques*

— *Partie 2: Pompes volumétriques.*¹⁾

— *Partie 3: Injections périodiques dans un flux gazeux.*

— *Partie 4: Méthode d'injection continue.*

— *Partie 5: Dispositifs d'étalonnage par capillaires.*¹⁾

— *Partie 6: Orifices avec écoulement sonique.*

— *Partie 7: Régulateurs de débit-masse.*¹⁾

— *Partie 8: Diffusion.*¹⁾

ISO 8959/2, *Mesure de débit des gaz — Méthode volumétrique — Partie 2: Système à cloche.*¹⁾

3 Méthodes d'étalonnage

3.1 Généralités

La précision et la fidélité de la concentration C_{IM} d'un constituant I dans un mélange d'étalonnage M dépend à tout moment de la précision et de la fidélité de la méthode d'étalonnage et de la fréquence avec laquelle elle est appliquée de même que de la stabilité des dispositifs de réglage impliqués dans la technique de préparation dynamique.

Pour évaluer la précision instantanée de l'ensemble de la procédure, on doit principalement prendre en considération le temps de résolution de la méthode d'étalonnage et la variation instantanée éventuelle des principaux paramètres de la technique ainsi que toute dérive éventuelle de ces paramètres pendant la période d'étalonnage.

Compte tenu de la technique de préparation des mélanges de gaz utilisés, l'étalonnage peut être effectué par l'une des méthodes suivantes:

a) mesure du débit (masse ou volume);

b) méthode par comparaison;

c) méthode par traceur;

d) analyse chimique directe.

Le tableau 1 indique quelle méthode d'étalonnage est applicable selon les diverses techniques de préparation.

Tableau 1 — Méthodes d'étalonnage applicables aux techniques de préparation

Techniques de préparation	Méthodes d'étalonnage			
	Comparaison (ISO 6143)	Débit-volume	Traceur	Analyse chimique directe
Pompes volumétriques	+	+	+	Peut être applicable, dépend de la nature des constituants
Injections périodiques	+		+	
Injection continue	+		+	
Capillaires	+	+	+	
Orifices avec écoulement sonique	+	+	+	
Régulateurs de débit-masse	+	+	+	
Diffusion	+			
Perméation	+			

1) En cours d'élaboration.

En général, les principes des méthodes entrent dans deux catégories :

- a) ceux dans lesquels les débits des constituants gazeux sont mesurés soit par volume soit par masse et la concentration dans le mélange final est calculée à partir des débits. Différentes techniques peuvent être utilisées pour les constituants individuels d'un mélange et celles-ci peuvent être étalonnées par différentes méthodes ; toutefois, le principe du mesurage de débits individuels reste acquis ;
- b) ceux qui agissent directement sur les mélanges terminés.

Différents principes étant impliqués, ils sont donnés séparément dans chaque méthode individuelle.

Comme les méthodes d'étalonnage reposent sur des principes différents et que l'équipement utilisé pour la réalisation de débits gazeux est différent, différentes unités peuvent être employées pour exprimer les concentrations.

Les étalonnages à l'aide de la méthode par comparaison conduisent à des unités de concentration en fractions de mole car la plupart des mélanges de gaz pour étalonnage utilisés pour la comparaison seront, si possible, décrits de cette façon.

L'utilisation de techniques basées sur un débit en volume conduit en premier lieu à des rapports de volume ou à un pourcentage de volume. Il est possible de recalculer ces données en fractions de mole mais ceci provoque une augmentation de l'incertitude en raison de l'incertitude des données relatives à la densité et au volume molaire. Dans ce cas, une expression en fractions de volume est préférée.

L'étalonnage par méthode gravimétrique fournit des fractions de masse pour les concentrations de constituants de mélanges gazeux. Celles-ci peuvent être recalculées en fractions de mole en utilisant les masses atomiques. L'expression en fraction de mole est en conséquence préférée.

3.2 Mesurage des débits individuels

3.2.1 Généralités

Dans certains cas, le débit total ne peut pas être pris égal à la somme des deux débits individuels q_A et q_B qui ont été mesurés séparément. Ces problèmes de non-additivité peuvent être causés par des écarts à la loi des gaz parfaits ou par des variations de conditions telles que variation de pression et viscosité résultant du mélange des deux écoulements. Les écarts par rapport à la loi des gaz parfaits peuvent être prévus avec une précision raisonnable et les autres erreurs de non-additivité peuvent être minimisées en prenant des précautions dans la conception de l'appareillage.

Le mesurage du débit est normalement effectué par

- a) débitmètre à lame de savon ;
- b) débitmètre à piston à joint de mercure ;
- c) compteur à gaz par voie humide ;
- d) débitmètre à section variable ;
- e) détecteur de débit de masse thermique.

Les débitmètres à lame de savon et à piston à joint de mercure ont un principe identique, à savoir celui de compter le temps de déplacement de la lame de savon ou du piston entre deux points soigneusement définis. Le compteur à gaz par voie humide est un dispositif d'intégration qui indique le volume total de gaz qui l'a traversé (le compteur à gaz par voie sèche, bien connu dans l'environnement domestique, a une propriété d'intégration semblable mais n'est pas traité ici car il est moins précis). Le débitmètre à section variable (« rotamètre ») est un dispositif d'indication en continu. Le détecteur de débit de masse thermique mesure un débit de masse en fonction du flux calorifique.

L'étalonnage de ces dispositifs de mesure du débit est effectué par

- f) système à cloche ;
- g) méthode gravimétrique ;
- h) pesée d'un volume d'eau.

Le système à cloche est un dispositif destiné à créer un débit de gaz constant et connu et qui agit comme un gazomètre mû mécaniquement. La méthode gravimétrique mesure la masse de gaz qui est passée, à débit constant, pendant un temps défini, au travers du dispositif à étalonner. Le volume d'eau équivalent au volume de mesurage d'un débitmètre à lame de savon ou à piston à joint de mercure peut être pesé avec précision dans des conditions régulées avec soin.

Le système à cloche et la méthode gravimétrique peuvent être utilisés directement, le cas échéant, pour étalonner les diverses techniques de préparation, mais l'information passe plus généralement par les dispositifs de mesure du débit.

3.2.2 Description des dispositifs de mesure de débit

3.2.2.1 Débitmètre à lame de savon

3.2.2.1.1 Principe

Un débitmètre à lame de savon, de conception particulière, est utilisé pour cette mesure. Les dimensions du tube sont choisies de manière à être beaucoup plus grandes que la normale de façon que les mesures de volume et de temps puissent être pratiquées toutes deux avec une meilleure précision. Le tube de mesure (voir figure 1) est disposé verticalement dans un coffret isolé dans lequel circule de l'air en continu à température régulée dans la gamme de 23,3 à 23,5 °C avec une variation de $\pm 0,02$ °C. La température est surveillée par des thermomètres étalonnés à 0,1 °C près et pouvant être lus à 0,01 °C près.

Le gaz à mesurer est saturé de vapeur d'eau à la température du tube de mesure en le faisant passer par trois laveurs successifs, chacun d'eux contenant un bulleur fritté, puis ce gaz est introduit dans le tube de mesure par la pièce en té au sommet. La solution utilisée pour produire la lame de savon est introduite goutte à goutte par le tube central au sommet. Cette solution consiste en de l'eau déminéralisée contenant, par litre, 0,005 mol d'acide sulfurique, 4 ml d'agent tensio-actif non ionique¹⁾ et 1 ml de colorant (par exemple indicateur mixte) pour une meilleure absorption de la lumière.

1) Un produit acceptable, diffusé sur le marché, est le Nekanil C. Cette information est donnée pour la commodité des utilisateurs de la présente partie de l'ISO 6145 et ne signifie pas que l'ISO approuve ce produit.

Quand une goutte de solution arrive au niveau du rétrécissement de section au sommet du tube, une lame se forme dans le tube et est entraînée vers le bas par l'écoulement de gaz. Les cellules photoélectriques et les lampes sont fixées à chaque extrémité du tube de telle sorte qu'elles ne puissent pas être déplacées. Lorsque la lame de savon passe au niveau des cellules photoélectriques, elle met d'abord en marche puis arrête un chronomètre électronique précis. À la sortie du tube, la lame éclate dans un syphon et le gaz sort du système. La pression dans le tube de mesure est mesurée par un manomètre à tube en U rempli d'eau et relié à la sortie. Avant qu'une mesure soit effectuée, plusieurs bulles doivent se former et passer le long du tube afin que ses parois soient entièrement mouillées.

3.2.2.1.2 Influence de la variation de température

Les valeurs mesurées sont toutes enregistrées dans la zone de température située entre 23,3 et 23,5 °C. Le tube de mesure est en verre borosilicaté ayant un coefficient de dilatation linéique de $3,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Il en résulte donc, compte tenu de la régulation de température à $\pm 0,02 \text{ °C}$, une variation maximale du volume du tube de mesure d'environ 2×10^{-7} et du volume du gaz de 7×10^{-5} .

3.2.2.1.3 Influence de la perte de pression

La pression dans le débitmètre à lame de savon ne doit pas varier par rapport à la pression atmosphérique de plus de 1 mbar à n'importe quelle valeur de débit et ceci peut être mesuré jusqu'à 0,1 mbar, ce qui donne une erreur de 10^{-4} .

3.2.2.1.4 Diffusion dans la lame de savon

La diffusion du gaz dans la lame de savon ne se produit pas puisque la composition est identique de chaque côté.

3.2.2.1.5 Influence de l'épaisseur de la lame de savon

L'épaisseur de la couche de lame de savon et du volume de liquide contenu dans le tube de mesure peut être déterminée avec précision à l'aide d'une burette. Deux gouttes par mesure suffisent pour produire une bulle qui parcourt le volume de mesure sans éclater. L'épaisseur du film fait varier le volume. Le volume d'une goutte de liquide est de 0,03 ml par rapport au volume du tube de 1 356 ml, c'est-à-dire une erreur de 2×10^{-5} et avec une reproductibilité de $\pm 20 \%$ sur deux gouttes.

3.2.2.1.6 Variations de l'humidité

Le saturateur étant de haute efficacité, même en admettant une variation de 1 % d'humidité relative en passant d'un gaz à un autre, cela correspond à une variation du volume de gaz de

$$\frac{21,5}{760} \times \frac{1}{100}$$

c'est-à-dire 3×10^{-4}

3.2.2.1.7 Solubilité des gaz dans l'eau

Les valeurs typiques de solubilité dans 1 ml d'eau à température ambiante sont de 0,02 ml d'hydrogène, de 0,03 ml d'oxygène et de 0,87 ml de dioxyde de carbone.

Même si l'eau est très pure, l'erreur de volume résultant du dioxyde de carbone dissout dans 0,6 ml de liquide venant juste d'être introduit dans le tube de mesure n'est que de 0,05 ml pour 1 356 ml, c'est-à-dire une erreur de 4×10^{-5} .

Les variations de solubilité dans la gamme des températures dans laquelle peut avoir lieu cette mesure n'affecteront pas l'erreur possible de façon significative.

3.2.2.1.8 Réduction de la pression de vapeur d'eau

La réduction de la pression partielle d'eau créée par l'agent tensio-actif ou l'indicateur ne peut être que de 1 % environ en valeur relative. Cette réduction doit rester la même entre l'étalonnage et le mesurage, et par conséquent les erreurs sont représentées par la variation de cette réduction en fonction du degré de saturation (voir 3.2.2.1.6). Si la variation est de 10 % en valeur relative, cela correspond à 10 % de 3×10^{-4} soit 3×10^{-5} .

3.2.2.1.9 Somme des erreurs

La somme des erreurs potentielles décrites de 3.2.2.1.2 à 3.2.2.1.8 est la suivante :

température	7×10^{-5}
pression	1×10^{-4}
diffusion	0
épaisseur de la lame	2×10^{-5}
humidité	3×10^{-4}
solubilité	4×10^{-5}
tension de vapeur	3×10^{-5}
Total	$5,6 \times 10^{-4}$

3.2.2.2 Débitmètre à piston à joint de mercure

3.2.2.2.1 Principe

Un tube de mesure avec un alésage de précision (voir figure 2) est disposé verticalement dans un coffret isolé à température régulée. La température est maintenue constante à $\pm 0,02 \text{ °C}$ près.

Le tube est divisé en un certain nombre de sections par des cellules photoélectriques utilisées comme détecteurs; le volume réel entre deux cellules photoélectriques adjacentes est déterminé par remplissage avec de l'eau et pesée (voir 3.2.3.3).

Un débit constant déplace un piston sans frottement à une vitesse constante vers le haut. Le volume déplacé peut être calculé à partir des dimensions du tube et/ou de l'étalonnage à l'eau.

Le piston, fait de plastique (par exemple PVC) ou de verre, comporte une rainure circulaire horizontale, remplie de mercure. La pureté du mercure doit être telle que le piston ne puisse se coller au cours de son déplacement.

Le piston doit avoir atteint une vitesse constante avant que le chronométrage ne puisse commencer au niveau du capteur 1.

Suivant le débit et la dimension du tube, le comptage est arrêté lorsque le piston passe au niveau du capteur 2 ou du capteur 3. Les capteurs sont du type à réflexion compte tenu de la grande réflectance du joint de mercure. Compte tenu de la valeur élevée de la pression de retour créée par le poids du piston, la différence de pression mesurée est de l'ordre de 1 à 10 mbar. La séquence de mesurage commence avec la fermeture du côté 1 de la vanne à trois voies (voir figure 2). Dès que le piston passe le capteur 1, le chronométrage commence et il s'arrête lorsque le piston a passé le prochain capteur. La vanne à trois voies reprend sa position et le piston tombe sur le ressort. Le débitmètre est alors prêt à recommencer à fonctionner.

3.2.2.2 Influence de la variation de température

Le tube de mesure est constitué d'un verre borosilicaté ayant un coefficient de dilatation linéique de $3,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Il en résulte qu'en tenant compte d'une régulation de la température à $\pm 0,02 \text{ }^\circ\text{C}$, on trouve une variation maximale du volume du tube d'environ 2×10^{-7} et du volume de gaz de 7×10^{-5} .

3.2.2.3 Influence de la perte de pression

La différence de pression dans le piston à joint de mercure dépend du poids et de la dimension du piston.

Des différences de pression comprises entre 1 et 10 mbar sont courantes en pratique. Pour le calcul du volume, une correction doit être faite pour tenir compte de cette différence de pression

$$V = V_0 \left(\frac{p + 1013}{1013} \right)$$

La précision de la détermination de cette pression est d'environ 0,01 mbar, ce qui donne une erreur sur le volume de 10^{-5} .

3.2.2.4 Diffusion dans le piston

La construction du piston à joint de mercure ne fournit pas la possibilité de conserver la même composition du gaz des deux côtés du piston. Bien que la diffusion le long du joint de mercure soit toujours possible, cet effet est considéré comme négligeable dans la pratique courante.

3.2.2.5 Somme des erreurs

La somme des erreurs potentielles décrites de 3.2.2.2 à 3.2.2.4 est la suivante :

température	7×10^{-5}
pression	1×10^{-5}
diffusion dans le piston	0
Total	8×10^{-5}

3.2.2.3 Compteur à gaz par voie humide

3.2.2.3.1 Principe

Un compteur à gaz par voie humide se compose d'un tambour qui peut tourner autour d'un axe horizontal dans un coffret extérieur. Le tambour est divisé en quatre compartiments, de

capacité égale, placés radialement autour de l'axe de rotation. Chaque compartiment a une ouverture à chacune de ses extrémités. Le tambour tourne dans l'eau contenue dans le coffret extérieur et le niveau de l'eau est réglé de manière à ce qu'il agisse comme un joint de sorte que les compartiments se remplissent, conservent et rejettent le gaz successivement. Les positions des ouvertures d'entrée et de sortie sont telles qu'à aucun moment elles ne puissent être ouvertes ensemble en se trouvant au-dessus du niveau de l'eau. Les robinets qui séparent les compartiments sont à tout moment sous l'eau mais ne sont pas liés à la tige de sorte que l'eau puisse passer dans les deux sens dans chaque compartiment suivant la rotation du tambour.

La figure 3 montre le fonctionnement d'un seul compartiment du compteur. En (a), le compartiment est rempli d'eau et les deux ouvertures sont fermées. La rotation du tambour conduit à la position (b) où le gaz peut passer dans le compartiment et continuer ainsi à faire tourner le tambour. En position (c), les deux ouvertures sont à nouveau fermées avec un volume défini de gaz dans le compartiment qui est ensuite refoulé pendant la rotation (d).

Une aiguille attachée à la tige du tambour tourne devant une échelle circulaire placée sur l'instrument et un simple intégrateur mécanique enregistre le nombre de tours. Les compteurs sont généralement disponibles dans la gamme de 0,25 à 25 l/tr, ce qui convient pour des débits maximaux de 140 à 3 000 l/h. Des compteurs avec des manchons de refroidissement extérieurs existent pour des réglages de température plus précis.

Si le fluide, dans le compteur, est de l'eau, le gaz pénétrant dans le compteur doit être saturé de vapeur d'eau, à la température du compteur. Cette précaution évite toute perte d'eau du compteur et élimine l'incertitude vis-à-vis de la correction de volume de gaz. Si le fluide est de l'huile à faible tension de vapeur, une telle précaution n'est pas nécessaire. Une faible pression est nécessaire pour faire fonctionner le compteur et elle est mesurée par un manomètre à tube en U, contenant de l'eau, placé à l'entrée du compteur. Compte tenu des légères différences de volume entre les compartiments, le débit du gaz peut légèrement varier pendant un tour complet et par conséquent on ne considérera autant que possible que des tours complets du compteur. Pour la même raison, la pression d'entrée peut varier pendant un tour complet et la pression moyenne doit être évaluée.

Le compteur doit être conservé horizontal pendant l'étalonnage et l'emploi. Le niveau de l'eau dans le compteur est aussi très important car il définit le volume des compartiments. Ce niveau peut être réglé de la manière la plus précise lorsque le gaz ne passe pas dans le compteur, après quoi un étalonnage pour chaque valeur requise du débit est nécessaire. L'étalonnage est indépendant du gaz employé pourvu qu'un temps assez long soit laissé pour que l'eau soit saturée du gaz employé et exempte de tout gaz utilisé précédemment.

3.2.2.3.2 Influence de la variation de température

La détente thermique du compteur peut être négligée puisque l'influence du volume de gaz contenu est beaucoup plus grande. Supposant que la température puisse être lue à $0,05 \text{ }^\circ\text{C}$ près pendant l'étalonnage et l'analyse et qu'une correction appropriée est appliquée, la variation maximale de $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ représente une erreur de $3,4 \times 10^{-4}$.

3.2.2.3.3 Influence de la pression

La pression atmosphérique peut être mesurée avec une incertitude de 2×10^{-5} , ce qui donne une variation sur la valeur mesurée entre l'étalonnage et l'analyse de 4×10^{-5} . La pression en excès dans le compteur, qui varie pendant le cycle de rotation, peut être mesurée avec une incertitude de 0,1 mbar, ce qui donne une variation entre l'étalonnage et l'analyse de 2×10^{-4} . Une erreur totale de $2,4 \times 10^{-4}$ peut être attendue.

3.2.2.3.4 Différences d'humidité

Si le compteur est rempli d'eau, une variation de 0,1 °C dans l'intervalle des températures de 18 à 22 °C causera une incertitude d'environ 0,14 mbar en ce qui concerne la tension de vapeur de l'eau et, par suite, une incertitude de $1,4 \times 10^{-4}$ en ce qui concerne le volume total de gaz. De même, une variation de 1 % d'humidité relative, quant à l'efficacité du saturateur, entraînera une variation du volume de gaz de 3×10^{-4} . Une erreur totale de $4,4 \times 10^{-4}$ peut être attendue.

3.2.2.3.5 Somme des erreurs

La somme des erreurs potentielles décrites de 3.2.2.3.2 à 3.2.2.3.4 est la suivante :

	Rempli d'eau	Rempli d'huile
température	$3,4 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-4}$
pression	$2,4 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-4}$
humidité	$4,4 \times 10^{-4}$	0
Total	$1,02 \times 10^{-3}$	$5,8 \times 10^{-4}$

3.2.2.4 Débitmètre à section variable

3.2.2.4.1 Principe

Un débitmètre à section variable («rotamètre») est constitué par un tube conique en verre placé verticalement, le diamètre le plus petit étant situé en bas. Le tube contient un flotteur sphérique ou conique dont le plus grand diamètre est légèrement plus petit que l'alésage au fond du tube. Des blocages convenables sont aménagés en haut et en bas du tube pour éviter de perdre le flotteur.

Lorsque le gaz entre à la partie basse du tube, le flotteur s'élève jusqu'à une position dans laquelle son poids est équilibré par la perte de pression dans l'espace annulaire situé entre le flotteur et le tube. La position du flotteur est lue sur une graduation marquée sur le tube.

Le débit, q , est donné par

$$q = K_1 \cdot h \left(\frac{\rho_f - \rho_g}{\rho_g} \right)^{0,5}$$

où

K_1 est une constante qui tient compte du coefficient de décharge dans l'espace annulaire ;

h est la hauteur du flotteur dans le tube ;

ρ_f est la masse volumique du flotteur ;

ρ_g est la masse volumique du gaz, exprimée dans la même unité que celle de ρ_f .

Puisque $\rho_f \gg \rho_g$

$$q = \frac{K_2 \cdot h}{(\rho_g)^{0,5}}$$

où K_2 est une constante qui tient compte de K_1 et de la masse volumique du flotteur.

Ces équations laissent supposer que l'on peut utiliser différents gaz ou le même gaz à des pressions différentes avec des facteurs de conversion appropriés fondés sur la variation de ρ_g . En fait, cela peut conduire à des erreurs importantes car le coefficient de décharge peut changer et par conséquent un débitmètre à section variable ne devrait être utilisé qu'avec le gaz pour lequel il a été étalonné et sous les mêmes conditions de pression.

Tout débitmètre de ce genre a une étendue de mesurage d'environ 10:1. La gamme des débitmètres disponibles couvre tout débit nécessaire pour les méthodes volumétriques dynamiques à partir de 10 ml/min et au-dessus.

3.2.2.4.2 Rétablissement du débit

Entre l'étalonnage et l'emploi, une variation perçue du débit ne doit pas dépasser 2×10^{-2} à condition que le flotteur soit à la moitié supérieure de l'échelle.

3.2.2.4.3 Influence de la variation de température

Par comparaison aux débitmètres décrits ci-dessus, les débitmètres à section variable sont des dispositifs relativement grossiers, et sont donc souvent utilisés avec des variations de conditions ambiantes sans que ces variations soient mesurées et les corrections appliquées. Les équations ci-dessus montrent que le débit varie en fonction inverse de la racine carrée de la masse volumique du gaz et la masse volumique du gaz varie quant à elle en fonction inverse de la température ; par conséquent,

$$\frac{\Delta q}{q} \approx \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta T}{T}$$

Pour une variation de 3 °C entre l'étalonnage et l'emploi, la variation du débit est donc de 5×10^{-3} .

3.2.2.4.4 Influence de la variation de pression

Le débitmètre est plus généralement employé à la pression atmosphérique. La chute de pression dans le débitmètre est faible (jusqu'à 2 mbar) et par conséquent les variations éventuelles de pression atmosphérique sont beaucoup plus significatives. La masse volumique du gaz est directement liée à la pression et on a donc

$$\frac{\Delta q}{q} \approx \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta p}{p}$$

Pour une variation de 20 mbar entre l'étalonnage et l'emploi, la variation de débit est donc de 1×10^{-2} .

3.2.2.4.5 Somme des erreurs

La somme des erreurs potentielles décrites de 3.2.2.4.2 à 3.2.2.4.4 est la suivante :

rétablissement	2×10^{-2}
température	5×10^{-3}
pression	1×10^{-2}
Total	$3,5 \times 10^{-2}$

3.2.2.5 Détecteur de débit de masse thermique

3.2.2.5.1 Principe

Le détecteur de débit de masse thermique repose sur la différence de température appliquée en amont et en aval sur un débit de masse.

Un flux thermique constant, Φ , apporté à un courant de gaz provoque une élévation de température, ΔT , déterminée par la capacité thermique massique du gaz en cause et du débit, telle que

$$\Delta T = \frac{\Phi}{c_p \cdot q_m}$$

d'où l'on peut déduire le débit-masse

$$q_m = \frac{\Phi}{c_p \cdot \Delta T}$$

et le débit-volume

$$q_v = \frac{\Phi}{\rho \cdot c_p \cdot \Delta T}$$

où

Φ est le flux thermique dont la valeur est fixée par le principe de construction du dispositif ;

ρ est la masse volumique du gaz ;

c_p est la capacité thermique massique à pression constante, qui ne dépend que du gaz.

La différence de température, ΔT , est déterminée par des capteurs de température, en amont et en aval, formant les deux branches d'un pont de Wheatstone, équilibré pour une lecture zéro quand il n'y a pas de débit.

3.2.2.5.2 Influence de la variation de température

Une variation de température conduit à une variation des valeurs de c_p et de ρ (dans le cas de q_v).

Les variations de température de c_p et de ρ ne sont pas les mêmes pour chaque gaz. Le tableau 2 donne quelques exemples de c_p , de dc_p/dT , de ρ et de $d\rho/dT$ à une température d'environ 290 K et sous une pression d'environ 1 013 mbar.

Tableau 2 — Exemples de l'influence de la variation de température

Gaz	c_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	dc_p/dT (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻²)	ρ (kg·m ⁻³)	$d\rho/dT$ (kg·m ⁻³ ·K ⁻¹)
N ₂	1,04	0,000 04	1,163	0,004 0
O ₂	0,92	0,000 08	1,335	0,005 2
CO	1,04	0,000 08	1,176	0,003 6
CO ₂	0,82	0,000 8	1,833	0,006 1
CH ₄	2,21	0,002 1	0,666 7	0,002 3

3.2.2.5.3 Influence de la variation de pression

Les valeurs de c_p et de ρ sont influencées par des variations de pression dans une mesure qui dépend uniquement de la nature du gaz. Le tableau 3 donne des valeurs pour certains gaz, à une température d'environ 290 K et sous une pression d'environ 1 013 mbar.

Tableau 3 — Exemples de l'influence de la variation de pression

Gaz	c_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	dc_p/dp (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹ ·bar ⁻¹)	ρ (kg·m ⁻³)	$d\rho/dp$ (kg·m ⁻³ ·bar ⁻¹)
N ₂	1,04	0,001 7	1,163	1,16
O ₂	0,92	0,000 8	1,335	1,30
CO	1,04	0,000 8	1,176	1,17
CO ₂	0,82	0,007 1	1,833	1,83
CH ₄	2,21	0,006 3	0,666 7	0,67

3.2.2.5.4 Influence de l'orientation

Certains capteurs sont sensibles à des changements d'orientation. Il n'existe que très peu d'informations quantitatives sur ce phénomène.

Dans la pratique, l'orientation doit être la même au cours de l'étalonnage et de l'emploi, tant que cette influence n'est pas bien connue.

3.2.2.5.5 Influence de la variation de flux thermique

L'influence des changements de flux thermique, Φ , apparaît directement dans les valeurs déterminées du débit. Il est donc très important de vérifier la stabilité de cette dernière valeur.

Une mesure de la tension et de l'intensité montre qu'on observe une stabilité meilleure que 10^{-4} .

3.2.2.5.6 Somme des erreurs

La somme des erreurs potentielles décrites de 3.2.2.5.2 à 3.2.2.5.5 est la suivante pour l'azote :

température (± 1 K)	2×10^{-5}
pression (± 0,01 bar)	8×10^{-6}
orientation	0
flux thermique	1×10^{-4}
Total	$1,3 \times 10^{-4}$

3.2.3 Étalonnage des dispositifs de mesure du débit

3.2.3.1 Système à cloche

3.2.3.1.1 Généralités

L'ISO 8959/2 spécifie une méthode volumétrique de mesurage du débit de gaz dans les conduites fermées par mesurage du volume de gaz déplacé dans un système à cloche pendant une période de temps définie. Ce document traite de l'appareil de mesurage, du mode opératoire, des méthodes de calcul du débit et des incertitudes de mesurage.

Le présent paragraphe donne un résumé du principe de fonctionnement d'un système à cloche et les sources d'erreur mais il ne peut en aucun cas remplacer l'ISO 8959/2 en ce qui concerne les conditions de fonctionnement et les exigences requises.

Le calcul d'erreur présenté en 3.2.3.1.8 fait appel à la somme des erreurs maximales. Cette conception est différente de la méthode indiquée dans l'ISO 8959/2 mais a été adoptée parce qu'elle est consistante avec la détermination des erreurs, présentée dans d'autres Normes internationales élaborées sur la préparation des mélanges de gaz pour étalonnage.

3.2.3.1.2 Principe

Un schéma de système à cloche est donné à la figure 4 ; il présente la cloche (1) dans un réservoir fixe (2) rempli de liquide faisant joint d'étanchéité (3). L'échelle de mesure (4) est utilisée pour lire la position de la cloche qui est soutenue par une chaîne passant sur des galets de guidage (5) et équilibrée par un contre-poids (6).

Le principe de fonctionnement est le suivant :

- a) La cloche est levée et remplie d'air.
- b) Un volume défini d'air est déplacé de ce réservoir en abaissant la cloche (1) dans le réservoir fixe (3) tout en maintenant la pression constante dans les conduites. L'intervalle de temps pendant lequel l'air est déplacé est mesuré à l'aide d'un chronomètre. Le débit d'air est calculé en utilisant les valeurs mesurées du volume et de l'intervalle de temps.

3.2.3.1.3 Erreur sur la capacité du système à cloche

Le volume de la cloche est déterminé en divers points de l'intervalle d'utilisation et l'erreur sur chaque détermination de

volume est présumée être inférieure à $0,5 \text{ cm}^3$. On trace la ligne correspondant le mieux aux déterminations de volume afin d'obtenir un graphique d'étalonnage où l'erreur maximale est de $\pm 0,05 \%$. Le volume déplacé par la cloche correspond à la différence de volume entre le début et la fin de l'intervalle de temps, ce qui donne une erreur maximale de deux fois l'erreur d'étalonnage qui est de $\pm 0,10 \%$.

3.2.3.1.4 Erreur dans l'utilisation de la règle de mesure

La position de la cloche est déterminée en utilisant une règle de mesure dont la lecture peut être un peu meilleure que $0,2 \text{ mm}$. En supposant un changement de position de 1 m , l'erreur maximale est de $0,4 \text{ mm}$ pour 1 m , soit $0,04 \%$.

3.2.3.1.5 Erreur sur l'intervalle de temps de déplacement

L'intervalle de temps peut être mesuré avec une précision supérieure à $\pm 0,001 \text{ s}$. En présumant un temps de déplacement de 40 s , l'erreur maximale est de $0,0025 \%$.

3.2.3.1.6 Erreur due au dispositif de distribution de gaz

Les variations aléatoires de la vitesse de fonctionnement de la vanne à solénoïde ouvrant et fermant le débit de gaz ne dépasseront pas $\pm 0,03 \text{ s}$. Pour un intervalle de temps de 40 s , l'erreur maximale est de $0,075 \%$.

3.2.3.1.7 Erreur due à un nouveau calcul des débits pour les ramener aux conditions de référence

Ce type d'erreur est normalement évité en procédant à l'étalonnage dans les conditions requises.

3.2.3.1.8 Somme des erreurs

La somme des erreurs potentielles décrites de 3.2.3.1.3 à 3.2.3.1.7 est la suivante :

capacité	1×10^{-3}
règle de mesure	4×10^{-4}
intervalle de temps	$2,5 \times 10^{-5}$
distribution	$7,5 \times 10^{-4}$
répétition des calculs	0
Total	$2,2 \times 10^{-3}$

Ce total est l'erreur maximale sur le débit moyen et l'instabilité du débit n'a pas été prise en considération.

3.2.3.2 Méthode gravimétrique

3.2.3.2.1 Principe

Du gaz provenant d'une bouteille passe à débit constant au travers du dispositif à étalonner. Cette opération doit être assez longue pour que la perte de masse de la bouteille puisse être mesurée avec précision. Le débit est alors calculé à partir de la masse de gaz et du temps pendant lequel il s'est écoulé.

L'ISO 7395 décrit l'emploi de ce principe pour préparer des mélanges dont chacun des constituants est mesuré de cette façon. La méthode dynamique massique prépare des mélanges à utiliser au moment de la préparation et évite des erreurs non additives puisqu'elle ne se préoccupe que de masses. Le principe sert ici à étalonner des dispositifs individuels de mesure de débit. Il fournit des données en terme de débit-masse qui peut être ensuite converti en débit molaire ou, avec un certain degré d'incertitude, en débit-volume. Quand les dispositifs de mesure de débit sont utilisés pour préparer un mélange, des problèmes de non-additivité peuvent se poser comme indiqué précédemment.

La bouteille de gaz et le dispositif de mesure de débit sont montés comme indiqué sur la figure 5. La bouteille (1) est raccordée à un régulateur de pression (2), à la sortie duquel un robinet à aiguille de précision (3) et un robinet d'arrêt (4) conduisent au dispositif à étalonner (5). Le volume mort entre la sortie du robinet à aiguille et le robinet d'arrêt doit être minimisé en utilisant la dimension la plus petite possible de tube et de raccord compatible avec le débit de gaz désiré. La température et la pression du gaz sont mesurées à l'entrée du dispositif à étalonner.

La bouteille est ouverte, le régulateur de pression est ajusté à une valeur de 1 bar par exemple et la vanne à aiguille ajustée au débit désiré. Lorsque les conditions sont devenues stables, le robinet d'arrêt est fermé et la tuyauterie est déconnectée à la sortie de ce robinet. La bouteille, le régulateur de pression, le robinet à aiguille et le robinet d'arrêt sont pesés ensemble. La tuyauterie est reconnectée et le robinet d'arrêt est ouvert afin de laisser passer à nouveau la même valeur du débit. Après que le gaz sera passé pendant assez longtemps pour que sa masse puisse être mesurée avec précision, le robinet d'arrêt sera fermé et la bouteille, le régulateur de pression, le robinet à aiguille et le robinet d'arrêt seront repesés comme précédemment. Le temps pendant lequel le gaz est passé est mesuré avec précision. Le volume de gaz écoulé est calculé à partir de la variation de masse et le débit est calculé à partir du volume et du temps.

3.2.3.2.2 Erreur de pesée

La préparation gravimétrique des mélanges est décrite dans l'ISO 6142. Si l'on utilise les méthodes exposées dans la présente partie de l'ISO 6145, on peut supposer que la masse de gaz utilisée pendant un essai peut être pesée avec une erreur de 2×10^{-4} (20 g de gaz prélevés dans une bouteille de 10 kg, dont la masse avant et après essai peut être mesurée avec une erreur de 2 mg, ce qui donne une incertitude totale de 4 mg pour 20 g).

3.2.3.2.3 Variations de débit transitoire

La bouteille et ses dispositifs de réglage du débit étant à la même pression de gaz au moment des deux pesées, aucune erreur n'est impliquée à ce niveau. Cependant, quand le gaz est arrêté avant la pesée, la tuyauterie entre le robinet à aiguille et le robinet d'arrêt est soumise à une pression égale à celle du régulateur de pression, ce qui crée une surpression lorsque le gaz recommence à passer. L'erreur maximale relative créée par cette surpression correspond à la quantité de gaz requise pour mettre sous pression le volume situé entre le robinet à aiguille et le robinet d'arrêt par rapport à la quantité de gaz écoulée. Si 2 ml d'espace mort sont soumis à une pression de 1 bar pour un essai pendant lequel passent 20 g de méthane, l'erreur maximale est de 7×10^{-5} .

3.2.3.2.4 Erreur sur la conversion de la masse en volume

La température, la pression, le coefficient de compressibilité (κ) et la masse moléculaire relative du gaz affectent cette conversion. Les mesurages de la température à 0,05 °C près et de la pression à 0,1 mbar près représentent des erreurs de $1,7 \times 10^{-4}$ et de 10^{-4} respectivement. Les coefficients de compressibilité sont habituellement donnés avec quatre décimales, ce qui implique une erreur de 10^{-4} et les masses moléculaires relatives sont connues avec une précision suffisante pour qu'elles n'entraînent pas d'erreur significative. L'incertitude totale est donc au plus égale à $3,7 \times 10^{-4}$.

3.2.3.2.5 Erreur due à la variation de débit

Si le dispositif à étalonner mesure soit des débits instantanés soit des volumes qui sont petits par comparaison au volume prélevé dans la bouteille, les variations de débit constituent une source d'erreur. Un régulateur de pression et un robinet à aiguille de bonne qualité assurent un débit constant à 0,2 % près en valeur relative à l'exception de la surpression du débit (voir 3.2.3.2.3), mais ils doivent être vérifiés pour chaque installation. Ce niveau de réglage du débit représente une erreur de 2×10^{-3} .

3.2.3.2.6 Erreur sur la mesure du temps

Le temps pendant lequel le gaz s'échappe de la bouteille peut être mesuré à l'aide d'une horloge électronique avec une erreur au plus égale à 2×10^{-4} .

3.2.3.2.7 Somme des erreurs

La somme des erreurs potentielles décrites de 3.2.3.2.2 à 3.2.3.2.6 est la suivante:

pesée	2×10^{-4}
transitoires de débit	7×10^{-5}
conversion de masse en volume	$3,7 \times 10^{-4}$
variation de débit	2×10^{-3}
chronométrage	2×10^{-4}
Total	$2,8 \times 10^{-3}$

3.2.3.3 Mesurage du volume par pesée du contenu en eau

3.2.3.3.1 Principe

Le volume du dispositif est déterminé par remplissage avec de l'eau et pesée du volume situé entre les points le plus haut et le plus bas où les cellules photoélectriques sont situées. Cette procédure fournit un étalonnage du volume du débitmètre. Dans le cas du débitmètre à lame de savon, ce volume ne correspond pas nécessairement au volume balayé par la lame de savon. L'appareillage représenté à la figure 6 est utilisé pour la détermination et la séquence des opérations pour l'étalonnage est la suivante:

- S'assurer avant tout que l'assemblage du débitmètre est soigneusement nettoyé et exempt de graisse.