

---

# Norme internationale



# 6145/3

---

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 3 : Injections périodiques dans un flux gazeux**

*Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Dynamic volumetric methods — Part 3: Periodic injections into a flowing gas stream*

iTeh STANDARD PREVIEW

**Première édition — 1986-10-15 (standards.iteh.ai)**

ISO 6145-3:1986

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/45f640d2-c8a8-4b09-9e3e-55e726c95c40/iso-6145-3-1986>

---

**CDU 543.27 : 53.089.68**

**Réf. n° : ISO 6145/3-1986 (F)**

**Descripteurs :** analyse de gaz, étalonnage, mélange de gaz, échantillon témoin, préparation.

## 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 6145/3 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.

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

## Partie 3 : Injections périodiques dans un flux gazeux

### 1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale constitue la partie 3 de l'ISO 6145, qui traite des diverses méthodes volumétriques dynamiques utilisées pour la préparation des mélanges de gaz pour étalonnage.

Elle décrit les méthodes par injections périodiques qui permettent d'obtenir une gamme de concentration de chaque constituant comprise entre  $10^{-6}$  et  $10^{-2}$  avec une variation de 1 %. La concentration est exprimée sous la forme d'un titre volumique ( $V/V$ ).

### 2 Référence

ISO 6145/1, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes volumétriques dynamiques — Partie 1: Méthodes d'étalonnage.*

### 3 Principe de la méthode

#### 3.1 Mode opératoire

Un gaz de complément B passe en continu dans le système. À intervalles de temps réguliers, un volume  $V$  de gaz B est remplacé par un volume équivalent de gaz A.

Un gaz B (gaz de complément) circule dans un tube T à un débit  $q$ . Un dispositif permet en un point P d'évacuer périodiquement un petit échantillon de gaz B de volume  $V$  et d'injecter un volume identique de gaz A (constituant pour étalonnage) en remplacement du gaz B (voir figure 1), de telle sorte que le débit est inchangé. Le volume  $V_A$  de gaz A accompagné par le gaz B passe au travers d'une chambre de mélange de volume  $V_0$  pour rendre homogène le mélange ainsi obtenu.

#### 3.2 Domaine de validité

Le volume  $V_0$  devra être grand par rapport au volume balayé par le constituant B pendant le temps  $t$  écoulé entre deux injections. En pratique, la condition suivante doit être remplie :

$$3q_B \cdot t < V_0$$

Les gaz A et B doivent être à la même pression et à la même température.

#### 3.3 Principe de calcul

Pour un nombre  $n$  d'impulsions par minute de volume  $V$ , le débit moyen de gaz A est  $q_A = n \cdot V$ , et le titre volumique,  $C$ , peut s'exprimer comme suit :

$$C = \frac{\text{débit de gaz A}}{\text{débit total}} = \frac{q_A}{q} = \frac{n \cdot V}{q}$$

### 4 Exemple de réalisation

La figure 2 montre un exemple pratique de dispositif à clé. Les figures 3 et 4 montrent les représentations schématiques de fonctionnement de la clé.

La clé est positionnée de telle sorte que les quatre orifices du boisseau soient toujours en communication deux par deux (a et c, ou b et d) formant une voie unique de volume  $V$ . La clé à l'intérieur de son logement est mue par un moteur synchrone, ce moteur étant alimenté par un générateur d'impulsions. Chaque impulsion fait effectuer à la clé un demi-tour en  $x$  secondes, à fréquence de rotation constante, et cette dernière reste en position entre les impulsions.

En position 1, la clé est immobile alors que le gaz B circule vers la chambre de mélange à travers la soupape  $s$  et le constituant pour étalonnage (gaz A) est évacué par le bulleur. Après une période de temps donnée (variable), la clé est mise en rotation pour un demi-tour. Le temps est fonction du titre volumique souhaité et détermine la valeur de  $n$  (nombre d'impulsions par unité de temps).

Au passage en position 2, le gaz B passe par  $s$ , tandis que le gaz A remplit le volume  $V$  en chassant le gaz B, la pression étant limitée par le bulleur.

Au passage en position 3, le volume  $V$  (maintenant rempli de gaz A) est entraîné par le gaz B vers la chambre de mélange. Pendant le même temps, le gaz A est évacué par le bulleur.

À la fin de l'impulsion, la clé reste en position 4, équivalente à la position 1.

### 5 Conditions de réalisation de l'exemple

Le dispositif d'injection (voir figure 2) est alimenté en gaz A, et alimenté en gaz B par le circuit 1 de la pompe P.

Les débits du gaz A et du gaz B doivent être suffisamment élevés pour permettre le balayage complet au passage en positions 2 et 3.

Le volume  $V$  de la voie est d'environ 0,04 cm<sup>3</sup> et la clé effectue un demi-tour en 5 s.

Le circuit d'alimentation 2 en gaz B a un débit variable (100 à 1 000 cm<sup>3</sup>/min) et sert à diluer au point  $M_2$  (160 cm<sup>3</sup>) le gaz issu de  $M_1$ . La somme des débits de gaz dans les circuits 1 et 2 doit être très stable, obtenue à l'aide d'une pompe doseuse P à piston entraînée par un moteur synchrone. Au-delà de  $M_2$ , le mélange de gaz est prêt à être utilisé.

Il est possible d'utiliser le mélange issu de  $M_2$  et de le diluer une seconde fois dans le gaz B à l'aide d'un second dispositif identique au premier. Dans ce cas, on peut obtenir des titres volumiques inférieurs à 50 ppm ( $V/V$ ) avec une précision de 4 % en valeur relative.

## 6 Calcul du titre volumique

Si on appelle  $q$  le débit de gaz à la sortie du mélangeur  $M_1$  et  $q'$  le débit du gaz de complément dans le circuit 2 à l'aide du mélangeur  $M_2$ , les relations suivantes peuvent être écrites :

$$\text{À la sortie de } M_1: C = \frac{n \cdot V}{q}$$

$$\text{À la sortie de } M_2: C = \frac{n \cdot V}{q + q'}$$

Ces équations sont nécessaires pour connaître une approximation à partir des données  $n$ ,  $V$  et  $q + q'$ , mais la précision du débit  $n \cdot V$  est difficile à obtenir par les méthodes conventionnelles.

## 7 Étalonnage du dispositif et sources d'erreur

### 7.1 Généralités

Les pressions et températures du gaz A et du gaz B sont identiques au niveau de la clé, définissant la quantité évacuée de gaz A pour chaque cycle de la clé.

La pression et la température dans la pompe doseuse définissent le débit évacué du gaz B.

Si la différence de pression dans les circuits 1 et 2 est négligée, la différence de température entre la clé et la pompe doseuse (environ 10 K, lorsque l'équilibre en température est atteint) conduit à un effet significatif (de l'ordre de 3 %). Ces températures peuvent être mesurées à l'aide de thermocouples ou de thermomètres à mercure, l'un étant fixé sur la clé, l'autre plongé dans l'huile de la pompe.

Une approche satisfaisante est de définir un «facteur de dilution géométrique»,  $F_{DG}$ :

$$F_{DG} = \frac{q + q'}{n \cdot V}$$

qui n'est valable que pour une opération ayant la même température dans la clé et dans la pompe.

L'opération présente conduit, après équilibrage du dispositif, à

- $T_r$ , température de la clé, légèrement supérieure à la température ambiante;
- $T_p$ , température de l'huile à l'intérieur de la pompe doseuse à piston, de l'ordre de 35 à 40 °C, avec une température ambiante d'environ 20 °C.

NOTE —  $T_r$  et  $T_p$  sont exprimées en degrés Celsius pour les exemples numériques, mais les unités sont converties en kelvins pour les calculs.

En utilisation, le facteur de dilution réel,  $F_D$ , s'exprime

$$F_D = F_{DG} \left( \frac{T_r}{T_p} \right)$$

L'étalonnage du dispositif est obtenu par le mesurage de  $F_{DG}$  pendant une opération réelle sur un gaz pur A, conduisant à  $T_r$  et  $T_p$ . Le mesurage de  $C_{AM}$  est effectué à la sortie du dispositif par une méthode par comparaison analytique :

$$F_D = F_{DG} \left( \frac{T_p}{T_r} \right) = \left( \frac{1}{C_{AM}} \right) \left( \frac{T_p}{T_r} \right)$$

### 7.2 Erreur d'étalonnage

L'erreur d'étalonnage,  $\Delta Cal$ , est exprimée comme une incertitude relative :

$$\Delta Cal = \frac{\Delta F_{DG}}{F_{DG}} < \frac{\Delta C_{AM}}{C_{AM}} + \frac{\Delta T_p}{T_p} + \frac{\Delta T_r}{T_r}$$

où  $\Delta C_{AM}/C_{AM}$  provient de la méthode par comparaison, en utilisant par exemple :

- un mélange de gaz pour étalonnage de concentration connue,  $C_{AE} \pm \Delta C_{AE}^{(1)}$
- une méthode par comparaison analytique conduisant à

$$\frac{C_{AM}}{C_{AE}} = \bar{K}_1 \pm \Delta \bar{K}_1$$

1) Si le gaz de complément est le même pour le mélange pour étalonnage et pour le gaz B du dispositif, la pureté de ce gaz n'agit pas de manière significative comme un facteur de correction sur  $F_D = 1/C_A$ .

### 7.3 Erreur de fidélité

Lorsque le dispositif est équilibré pour cet ensemble de conditions ( $n$ ,  $V$  et  $q + q'$ ), l'erreur de fidélité,  $\Delta f$ , provient seulement de l'erreur de mesurage des deux températures  $T_r$  et  $T_p$ , au moment de la réalisation du mélange :

$$\Delta f < \frac{\Delta T_p}{T_p} + \frac{\Delta T_r}{T_r}$$

Les effets des variations de température, dépendant du volume dans la pompe et dans la clé, sont négligeables.

## 8 Exemple numérique : Mélange binaire de méthane dans de l'azote

### 8.1 Estimation de $F_{DG}$ , conditions de température

Avec

$$n = 4$$

$$V = 0,0514 \text{ cm}^3 \text{ de méthane}$$

$$q + q' = 1061 \text{ cm}^3 \text{ d'azote par minute}$$

$$F_{DG} \approx 5160 \text{ (donné dans les instructions du fabricant)}$$

À l'équilibrage du dispositif

$$T_r = 25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C} = 298,2 \pm 0,1 \text{ K}$$

$$T_p = 36,6 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C} = 309,8 \pm 0,1 \text{ K}$$

### 8.2 Préparation d'un mélange par une méthode volumétrique statique, environ 200 ppm de méthane dans l'azote

$$C_{AE} = 196,4 \times 10^{-6}$$

$$\frac{\Delta C_{AE}}{C_{AE}} < 2,88 \times 10^{-3}$$

### 8.3 Comparaison de $C_{AE}$ et $C_{AM}$ par chromatographie en phase gazeuse

$$\frac{C_{AM}}{C_{AE}} = 1,0007 \pm 1,13 \times 10^{-3}$$

d'où

$$C_{AM} = 196,5 \times 10^{-6}$$

$$\frac{\Delta C_{AM}}{C_{AM}} < 4,01 \times 10^{-3}$$

### 8.4 Résultats de l'étalonnage et erreur

$$F_{DG} = \frac{1}{196,5 \times 10^{-6}} \times \frac{309,8}{298,2} = 5286,9$$

$$\frac{\Delta F_{DG}}{F_{DG}} < 4,01 \times 10^{-3} + 0,32 \times 10^{-3} + 0,35 \times 10^{-3} < 4,68 \times 10^{-3}$$

$$\Delta Cal < 4,7 \times 10^{-3}$$

$$F_{DG} = 5287 \pm 25$$

Dans cet exemple de l'ensemble des conditions ( $n$ ,  $V$  et  $q + q'$ ), on doit vérifier périodiquement les résultats qui peuvent être influencés par une usure mécanique.

Des étalonnages ultérieurs, vérifiés sur une période d'une année, donnent des résultats compatibles (5293, 5299, 5323  $\pm$  26) avec des variations de  $T_r$  de 22,7 à 25  $^\circ\text{C}$  et des variations de  $T_p$  de 35,8 à 38  $^\circ\text{C}$ .

### 8.5 Erreur de fidélité

En utilisant l'ensemble des conditions, en mesurant  $T_p$  et  $T_r$ , au moment de la réalisation du mélange avec une erreur de  $\pm 0,1 \text{ K}$  autour de 288,16 à 313,16 K (15 à 40  $^\circ\text{C}$ ), on obtient une erreur de fidélité

$$\Delta f < 0,7 \times 10^{-3}$$

### 8.6 Erreur totale de jour en jour

$$\begin{aligned} \frac{\Delta C_A}{C_A} &< \Delta Cal + \Delta f \\ &< (4,7 + 0,7) \times 10^{-3} \\ &< 5,4 \times 10^{-3} \\ &< 6 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

Ce résultat dépend principalement de l'étalonnage (mélange pour étalonnage et méthode analytique).

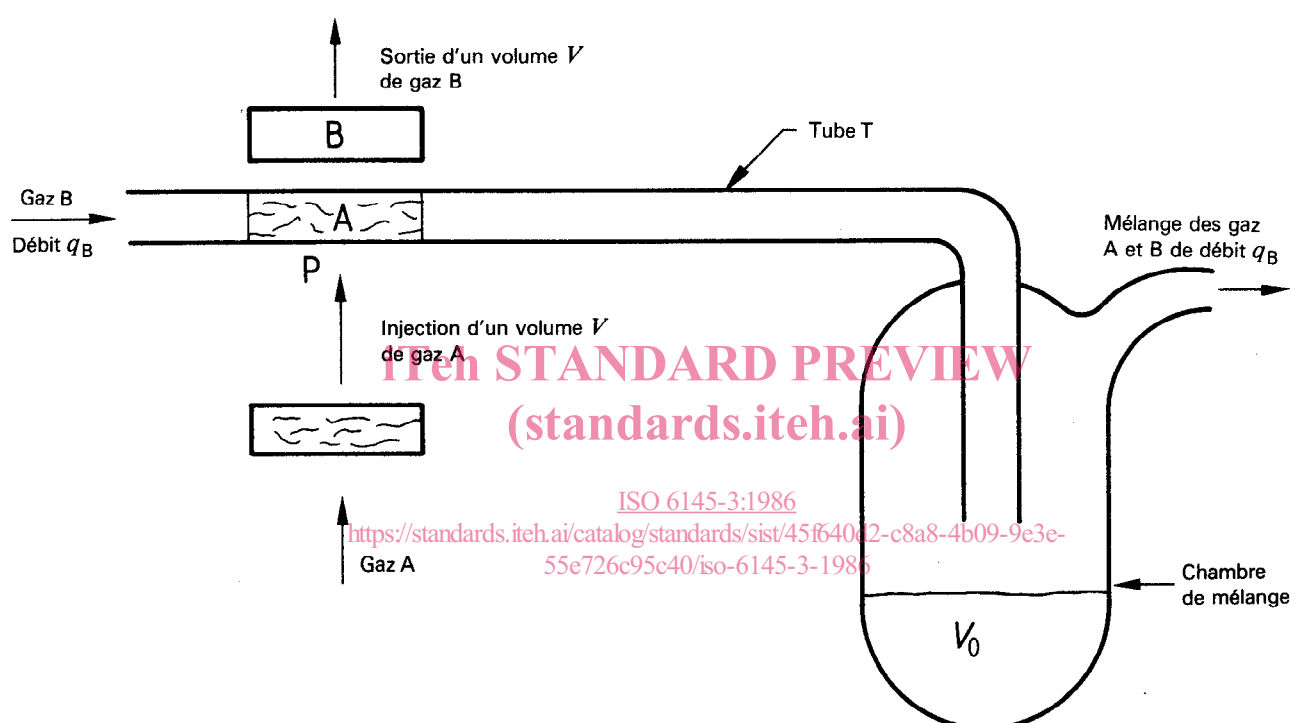
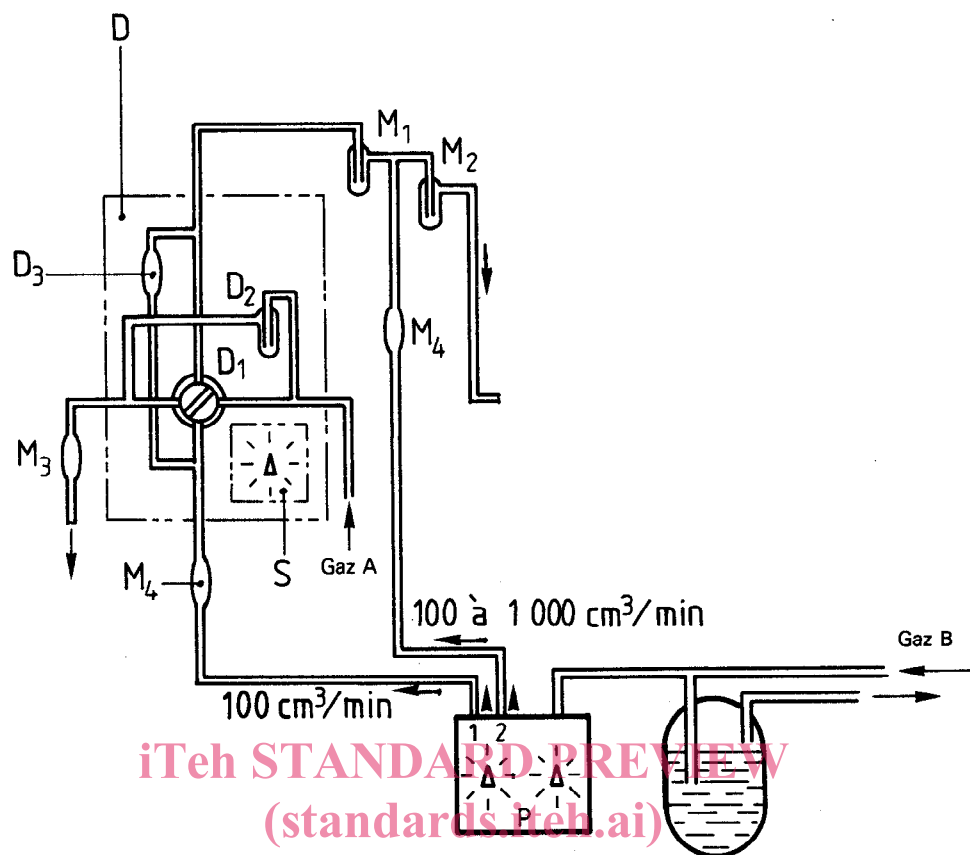


Figure 1 — Représentation schématique de la méthode



ISO 6145-3:1986

<https://standards.itih.ai/catalog/standards/sist/45f640d2-c8a8-4b09-9e3e-55e726c95c40/iso-6145-3-1986>

D Dispositif de dosage  
D<sub>1</sub> Clé  
D<sub>2</sub> Bulleur  
D<sub>3</sub> Soupape

M<sub>1</sub> Mélangeur de 300 cm<sup>3</sup>  
M<sub>2</sub> Mélangeur de 160 cm<sup>3</sup>  
M<sub>3</sub> et M<sub>4</sub> Filtres  
P Pompe doseuse  
S Générateur d'impulsions

Figure 2 — Schéma de principe du dispositif d'injection par clé

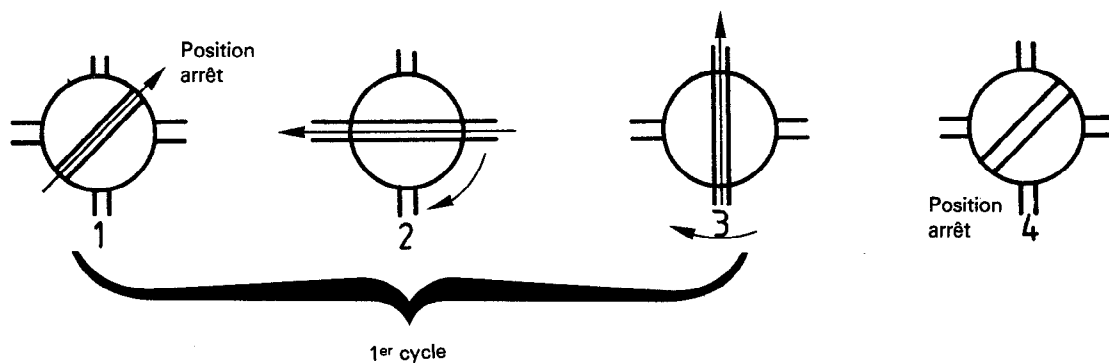


Figure 3 — Représentation schématique du fonctionnement de la clé

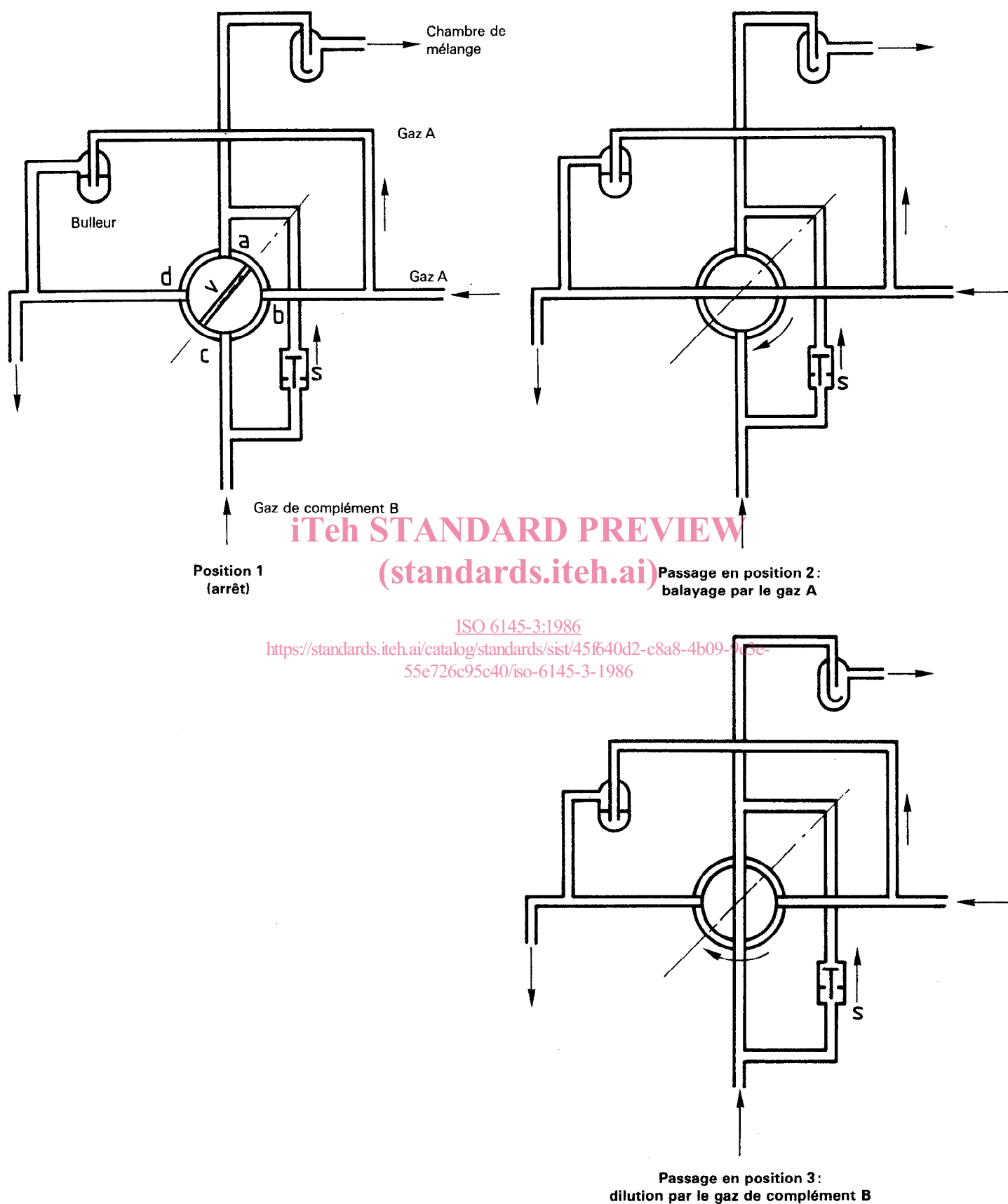


Figure 4 — Représentation schématique des différentes positions de la clé