
Norme internationale



6145/4

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 4 : Méthode d'injection continue**

Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Dynamic volumetric methods — Part 4: Continuous injection method

Première édition — 1986-11-01

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6145-4:1986](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9a189d29-ec12-4196-bacc-ca5b5821f4c9/iso-6145-4-1986)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9a189d29-ec12-4196-bacc-ca5b5821f4c9/iso-6145-4-1986>

CDU 543.27 : 53.089.68

Réf. n° : ISO 6145/4-1986 (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 6145/4 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9a189d29-ec12-4196-bacc-c2b5-14c718031919>

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 4 : Méthode d'injection continue

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale constitue la partie 4 de l'ISO 6145, qui traite des diverses méthodes volumétriques dynamiques utilisées pour la préparation des mélanges de gaz pour étalonnage.

Elle décrit la production de mélanges de gaz pour étalonnage par un mélange continu de débits de volumes de gaz et où la précision de la concentration de chaque constituant, dans la gamme de 10 000 à 10 ppm (V/V), est d'environ 5 %.

2 Références

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

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

ISO 8221, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage contenant un constituant condensable — Méthode gravimétrique.*¹⁾

3 Principe

Le constituant minoritaire, gaz ou liquide, est injecté à l'aide d'une seringue actionnée mécaniquement et passe par un tube capillaire, de manière à rejoindre un courant de gaz de complément s'écoulant de façon continue. Après mélange, le flux en résultant peut être prélevé en tant qu'échantillon, à la pression atmosphérique. Des mélanges à constituants multiples peuvent être préparés en utilisant simultanément plusieurs seringues ou en expulsant d'une seule seringue un mélange de gaz ou de liquides de composition connue.

Le titre volumique, C_A , du constituant d'étalonnage du mélange est défini par

$$C_A = \frac{q_A}{q_A + q_B}$$

où

q_A est le débit-volume de gaz du constituant injecté;

q_B est le débit-volume du gaz de complément, exprimé dans la même unité que celle de q_A .

Dans le cas où le constituant injecté est un liquide, le débit-volume de gaz est donné par l'équation

$$q_A = \frac{q_{LA} \cdot \rho_{LA}}{\rho_{GA}}$$

où

q_{LA} est le débit-volume de liquide du constituant pour étalonnage injecté, exprimé dans la même unité que celle de q_A ;

ρ_{LA} est la masse volumique du constituant liquide à la température de l'exécution du mélange;

ρ_{GA} est la masse volumique de la vapeur du constituant injecté à la température de l'exécution du mélange, exprimée dans la même unité que celle de ρ_{LA} .

Le titre volumique est défini par

$$C_A = \frac{q_{LA} \cdot \rho_{LA}}{q_{LA} \cdot \rho_{LA} + q_B \cdot \rho_{GA}}$$

À de très faibles niveaux, il peut être exprimé avec une précision suffisante par

$$C_A = \frac{q_A}{q_B}$$

lorsque le constituant injecté est un gaz, ou par

$$C_A = \frac{q_{LA} \cdot \rho_{LA}}{q_B \cdot \rho_{GA}}$$

lorsque le constituant injecté est un liquide.

1) En cours d'élaboration.

4 Exemple de réalisation

La figure montre un montage possible.

Le gaz de complément (1), épuré (3) ou humidifié (4) selon ce qui est désiré, passe à travers un serpentin (5) et un débit-mètre à section variable (6) puis rejoint la chambre de mélange (12). Le débit est réglé par un régulateur et un détendeur (2). La seringue (9) est prolongée par une certaine longueur de tube capillaire (8), pouvant être, par exemple, l'aiguille de la seringue, dont l'extrémité est connectée à l'orifice d'entrée de la chambre de mélange. La seringue est remplie par le constituant minoritaire à l'aide d'une vanne à trois voies (7) et le piston de la seringue (10) est actionné par un moteur (11) à une vitesse choisie dans la gamme disponible. La chambre de mélange est constituée de cinq petites sphères de 250 ml de capacité reliées par de petites longueurs de tube en verre de 30 mm de diamètre intérieur.

5 Conditions opératoires

5.1 Débit du gaz de complément

Ce débit peut varier selon une échelle assez étendue grâce à un choix approprié de débitmètres à section variable. Chaque débitmètre individuel a une étendue de mesurage d'environ 10:1 mais doit être sélectionné de manière que le flotteur se déplace sur la moitié supérieure de l'échelle des débits. Il est essentiel que le gaz de complément soit exempt de poussière et d'impuretés afin que des particules ne puissent s'insérer entre le flotteur et les parois du tube, provoquant des lectures erronées. L'ensemble régulateur et détendeur doit fournir un débit suffisamment constant pour que ses variations ne se traduisent pas par un mouvement du flotteur.

5.2 Débit du constituant pour étalonnage

Ce débit peut varier à la fois en modifiant le réglage du moteur qui, habituellement, a une gamme de plusieurs vitesses prédéterminées et en sélectionnant une taille de seringue. Il existe des seringues étanches aux gaz pour des capacités de 10 µl à 50 ml. Le tube capillaire ou l'aiguille de la seringue doivent être choisis de sorte qu'aucune contre-pression ne se développe dans la seringue au rythme le plus élevé de l'injection.

De faibles débits de vapeur, provenant de l'injection d'un constituant liquide, peuvent être obtenus en utilisant une seringue de quelques microlitres de capacité ou en employant une seringue de plus grande capacité contenant un constituant dilué dans un solvant neutre.

5.3 Opération de mélange

Le moteur qui actionne le piston de la seringue est ordinairement un moteur pas-à-pas à fréquence variable. Il peut arriver, en conséquence, que pour une faible vitesse de course du piston, le constituant soit injecté en quantités discrètes plutôt que de façon continue. Si l'intervalle de temps entre les progressions successives du piston approche la constante de temps de la chambre de mélange, des variations de composition seront observées à l'orifice de sortie. Ceci peut être évité en utilisant

une chambre de mélange de plus grand volume ou en ayant recours à une seringue différente telle qu'on obtienne le même taux d'injection mais avec un déplacement plus rapide du piston (et, par suite, un temps plus court entre les renouvellements du remplissage de la seringue).

Lorsque le constituant pour étalonnage est un liquide, il se peut que sa vitesse d'évaporation dans le flux de gaz de complément soit inférieure à la vitesse d'injection. Si un bouchon de laine de verre, fixé à l'extrémité de l'aiguille d'injection, ne fournit pas une section suffisante pour qu'il y ait évaporation complète, le débit du volume de liquide doit être réduit jusqu'au point où l'évaporation soit complète et instantanée.

5.4 Pression et température

Il ne doit pas y avoir de gradients de température entre les différentes parties de la chambre de mélange. Le tube et ses raccords doivent avoir des dimensions telles qu'aucune contre-pression significative ne se développe dans l'appareil à des taux normaux de débits. Les variations de température ambiante et de pression, admises en laboratoire, sont acceptables.

6 Détermination expérimentale de la concentration et examen des sources d'erreur

6.1 Généralités

Cette technique est étalonnée par la méthode par comparaison (ISO 6143), par la méthode par traceur (ISO 6145/1, paragraphe 3.3.4) ou par analyse chimique directe, selon le cas.

L'exemple donné ci-dessous implique un étalonnage par comparaison avec un mélange préparé selon l'ISO 8221. Les erreurs associées à cette méthode d'étalonnage sont décrites, de même que les erreurs associées à la reproductibilité de la technique d'injection continue.

6.2 Présentation de la méthode

L'exigence est de produire un mélange d'environ 200 µmol/mol de *n*-hexane dans de l'azote.

L'incertitude totale sur la concentration est donnée par

$$\frac{\Delta C_A}{C_A} < \Delta C_{cal} + \Delta f$$

où

ΔC_{cal} est l'incertitude d'étalonnage;

Δf est l'incertitude de fidélité ou de répétabilité.

La concentration est définie par la méthode par comparaison comme étant

$$C_A = C_{AE} \cdot r$$

où

C_{AE} est la concentration du *n*-hexane dans l'étalon gravimétrique;

r est le rapport des réponses analytiques.

Par suite

$$\Delta C_{cal} = \frac{\Delta C_{AE}}{C_{AE}} + \frac{\Delta r}{r}$$

En considérant les aspects de la technique qui affectent sa répétabilité, le titre volumique peut être exprimé par

$$C_A = \frac{q_{LA} \cdot \rho_{LA}}{q_B \cdot \rho_{GA}} \quad (\text{voir chapitre 3})$$

Le débit du constituant liquide, q_{LA} , est exprimé par

$$q_{LA} = \frac{V_s}{t}$$

où

V_s est le volume, en centimètres cubes, de la seringue entre deux repères de la graduation;

t est le temps, en secondes, nécessaire pour injecter le contenu présent entre ces repères.

Le débit du gaz de complément à travers un débitmètre à section variable est exprimé par

$$q_B = K_1 \cdot h \left(\frac{\rho_F - \rho_{GB}}{\rho_{GB}} \right)^{0,5}$$

où

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

h est la hauteur, en millimètres, du flotteur au-dessus de la position zéro;

ρ_F est la masse volumique, en grammes par centimètre cube, du flotteur;

ρ_{GB} est la masse volumique du gaz de complément, exprimée dans la même unité que celle de ρ_F .

Puisque $\rho_F \gg \rho_{GB}$, l'équation peut être simplifiée en

$$q_B = \frac{K_2 \cdot h}{(\rho_{GB})^{0,5}}$$

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

Par suite

$$C_A = \frac{V_s \cdot \rho_{LA} \cdot (\rho_{GB})^{0,5}}{t \cdot \rho_{GA} \cdot K_2 \cdot h}$$

En supposant que V_s , ρ_{LA} et K_2 ne sont pas influencés par les conditions opératoires et ne varient pas entre l'étalonnage et l'emploi, on a

$$C_A = \frac{K_3 \cdot (\rho_{GB})^{0,5}}{t \cdot \rho_{GA} \cdot h}$$

Des variations dans les conditions ambiantes (température, pression) affecteront pareillement la masse volumique de la phase gazeuse des deux constituants, si bien qu'on aura la relation

$$C_A = \frac{K_4}{t \cdot h \cdot (\rho_{GA})^{0,5}}$$

ρ_{GA} varie directement avec la pression, p , et de façon inverse avec la température, T , de sorte que l'erreur de fidélité est égale à

$$\Delta f = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta T}{T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta p}{p}$$

NOTE — Lorsque le constituant injecté par la seringue est un gaz, on a

$$C_A = \frac{q_A}{q_B} = \left(\frac{V_s}{t} \right) \left[\frac{(\rho_{GB})^{0,5}}{K_2 \cdot h} \right]$$

Les termes de l'erreur sont de même ordre que dans le cas d'un liquide, si bien que le calcul de l'erreur de fidélité reste inchangé.

6.3 Exemple numérique

6.3.1 Étalonnage par la méthode par comparaison

Un étalon gravimétrique est utilisé, préparé par la méthode de l'ISO 8221.

Masse d'hexane,	$m_1 = 0,910 \text{ g}$	$\Delta m_1 = 2 \times 10^{-4} \text{ g}$
Masse d'azote,	$m_2 = 1\,478 \text{ g}$	$\Delta m_2 = 0,1 \text{ g}$
Pureté de l'hexane, b	$= 0,99$	$\Delta b = 0,001$

Incertitude relative de la méthode analytique utilisée pour les cycles d'essai de pression

$$\frac{\Delta R}{R} = 0,005$$

Concentration d'hexane

$$x_1 = \frac{\frac{0,910}{86}}{\frac{0,910}{86} + \frac{1\,478}{28}} \times 0,99 \times 10^6$$

$$= 198,4 \text{ } \mu\text{mol/mol}$$

$$\frac{\Delta x_1}{x_1} = \frac{\Delta m_1}{m_1} (1 - x_1) + \frac{\Delta m_2}{m_2} (1 - x_1) + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta R}{R}$$

$$C_{AE} = 198,4 \quad \frac{\Delta C_{AE}}{C_{AE}} = 0,006\,3$$

Les méthodes par comparaison (ISO 6143) sont utilisées pour comparer l'échantillon volumétrique dynamique avec l'étalon gravimétrique en faisant appel à la chromatographie en phase gazeuse.

Rapport des réponses, $r = 1,055$

Écart-type, $s = 0,0042$

Nombre de comparaisons, $n = 3$

Par suite

$$\frac{\Delta r}{r} = 0,01$$

Il s'ensuit que la concentration d'hexane produite par la technique d'injection continue est égale à

$$\begin{aligned} C_A &= C_{AE} \cdot r \\ &= 209,3 \text{ } \mu\text{mol/mol} \end{aligned}$$

et que l'incertitude d'étalonnage est de

$$\begin{aligned} \Delta C_{\text{cal}} &= \frac{\Delta C_{\text{AE}}}{C_{\text{AE}}} + \frac{\Delta r}{r} \\ &= 0,016 \end{aligned}$$

6.3.2 Erreur de fidélité

Entre l'étalonnage et l'emploi, des erreurs peuvent être introduites, provenant des sources suivantes :

- erreur de réglage du débit du gaz de complément ;
- erreur de réglage du débit du constituant pour étalonnage ;
- influence de la variation de température ambiante ;
- influence de la variation de pression ambiante.

On peut admettre que la précision avec laquelle peut être lue la hauteur, h , du flotteur dans le débitmètre à section variable n'entraîne pas une erreur $\Delta h/h$ supérieure à 2×10^{-2} .

Le moteur actionnant la seringue contenant le constituant pour étalonnage est alimenté en fonction de la fréquence du secteur ; auquel cas, les variations de $\Delta t/t$ ne doivent pas dépasser 5×10^{-3} .

Une variation de température ambiante de $3 \text{ } ^\circ\text{C}$ représente une valeur $\Delta T/T$ de 1×10^{-2} .

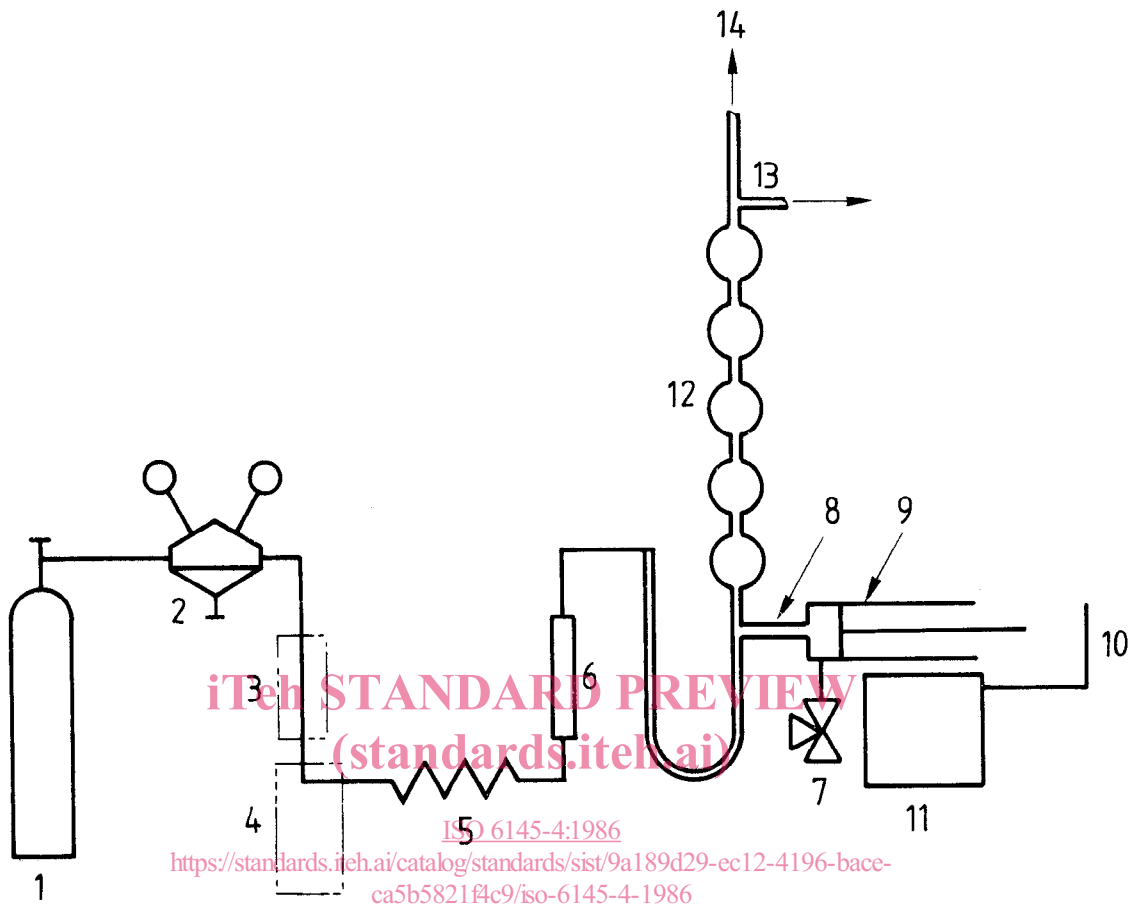
Une variation de pression atmosphérique de 20 mbar représente une valeur $\Delta p/p$ de 2×10^{-2} .

Il s'ensuit que l'erreur totale de fidélité est égale à

$$\Delta f = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta T}{T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta p}{p}$$

$$= 4 \times 10^{-2}$$

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9a189d29-ec12-4196-bacc-ca5b5821f4c9/iso-6145-4-1986>



- 1 Bouteille de gaz comprimé délivrant du gaz de complément
- 2 Vanne réductrice de pression (détendeur)
- 3 Épurateur (s'il y a lieu)
- 4 Humidificateur (s'il y a lieu)
- 5 Serpentin pour contrôle thermostatique
- 6 Débitmètre
- 7 Vanne à trois voies
- 8 Capillaire de dosage
- 9 Seringue
- 10 Piston d'échantillonnage
- 11 Moteur du piston
- 12 Chambre de mélange (cinq sphères de 250 ml de capacité reliées par des tubes en verre de 30 mm de diamètre; longueur totale: 1 m)
- 13 et 14 Sorties du mélange de gaz pour étalonnage

Figure — Exemple de configuration d'une installation de production de mélange de gaz pour étalonnage par la technique d'injection continue avec un piston d'échantillonnage

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6145-4:1986

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9a189d29-ec12-4196-bace-ca5b5821f4c9/iso-6145-4-1986>