
Norme internationale



6349

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

Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthode par perméation

Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Permeation method

Première édition — 1979-12-15

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6349:1979](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/268be969-9cbb-47ca-b976-f4b27d517d93/iso-6349-1979>

CDU 543.27 : 53.089.68

Réf. n° : ISO 6349-1979 (F)

Descripteurs : analyse de gaz, mélange de gaz, étalonnage, préparation de spécimen d'essai, méthode par perméation.

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 6349 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*, et a été soumise aux comités membres en juin 1978.

STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	Irlande	ISO 6349:1979
Allemagne, R.F.	Mexique	Turquie
Belgique	Pays-Bas	URSS
Bulgarie	Philippines	USA
Corée, Rép. de	Royaume-Uni	Yougoslavie
France	Tchécoslovaquie	

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthode par perméation

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme internationale décrit les principes de la méthode de perméation, qui est une méthode de préparation dynamique en continu de mélanges de gaz pour étalonnage, dont la concentration des constituants que l'on désire utiliser est située en général entre 10^{-9} et 10^{-5} en volume, avec une précision qui peut atteindre 2 % sur la concentration du constituant (dans la pratique, les concentrations peuvent également être exprimées en microgrammes par mètre cube). Dans la gamme de concentrations considérée, il est difficile de maintenir stables les mélanges de gaz, aussi est-il nécessaire de préparer le gaz pour étalonnage immédiatement avant l'emploi et de le transférer par le plus court chemin sur le lieu de son utilisation.

2 PRINCIPE

Le principe de la méthode repose sur la perméation du constituant que l'on désire utiliser (SO_2 , NO_2 , NH_3 , etc.) à travers une membrane appropriée, dans un flux de gaz vecteur qui constitue le gaz de complément du mélange obtenu. Le constituant à l'état pur est contenu dans un tube¹⁾ (voir chapitre 3) balayé totalement ou partiellement par le gaz de complément parfaitement propre, purifié et débarrassé en particulier de toute trace du constituant, au débit connu et régulé, lequel se charge ainsi des molécules qui ont diffusé. Le gaz de complément doit être choisi de manière à éviter toute interaction avec les matériaux constitutifs du tube à perméation.

Le taux de diffusion de la substance à travers la membrane dépend de la substance elle-même, de la nature, de la constitution, et de l'aire de la membrane, de la température et de la différence des pressions partielles du gaz à l'intérieur et à l'extérieur du tube. Ces facteurs peuvent être maintenus constants par un bon fonctionnement du tube.

Dans l'état actuel de nos connaissances, aucune formule ne permet de traduire exactement le phénomène.

Si le taux de diffusion est maintenu constant, il est possible de le déterminer, par simples pesées espacées d'un intervalle de temps convenable (des procédés autres que la pesée ont été proposés dans quelques récentes publications, mentionnées dans la bibliographie, mais ne sont pas traités dans la présente Norme internationale). Afin que cette opération soit possible, et compte tenu des divers paramètres

affectant la valeur du taux de diffusion, il est nécessaire, pour un tube déterminé rempli d'une substance connue, que les conditions suivantes soient remplies :

- le tube doit être maintenu à une température aussi constante que possible entre les deux pesées;
- l'extérieur du tube doit être balayé en permanence par le gaz vecteur, de manière à maintenir négligeable la pression partielle du constituant à l'étude à l'extérieur du tube;
- la pression de gaz à l'intérieur du tube doit être maintenue constante entre les deux pesées, c'est-à-dire que la substance doit être en partie sous forme liquide ou que la quantité de substance dans le volume du tube doit être importante par rapport à la perte de masse par perméation.

La concentration, C , du mélange de gaz pour étalonnage ainsi préparé est fonction du taux de diffusion du tube et du débit du gaz de complément. Elle est donnée par la formule

$$C = \frac{q_m}{q_v}$$

où

q_m est le taux de perméation (débit-masse) du constituant pour étalonnage dans les conditions données;

q_v est le débit du gaz de complément (en unités appropriées).

3 EXEMPLE DE RÉALISATION

3.1 Exemples de tubes à perméation (voir figure 1)

Le tube contient une phase liquide et une phase gazeuse; la membrane qui permet la diffusion peut être en contact, soit uniquement avec la phase liquide, soit uniquement avec la phase gazeuse, soit avec les deux. Toutefois, à moins que l'on ne se soit assuré que la phase en contact n'a pas d'influence sur le taux de perméation, le tube doit être utilisé avec une phase de contact identique à celle qui est utilisée pour la détermination du taux de perméation.

1) Le mot «tube» est utilisé quelle que soit la forme du récipient. Dans la suite du texte, le mot «tube» est aussi utilisé, par extension, pour désigner à la fois le récipient et la substance qu'il contient (sauf en 3.3.4).

3.2 Exemples de bancs à perméation (voir figures 2 et 3)

Avant la période d'utilisation, il est recommandé de maintenir le tube à perméation en atmosphère anhydre, dans un récipient étanche placé dans un endroit froid (aux environs de 5 °C, par exemple au bas d'un réfrigérateur), afin de réduire au minimum le taux de diffusion, et par conséquent la perte de substance, et d'éviter toute condensation sur le tube.

Au cours de son utilisation, le tube est placé dans un circuit qui permet le balayage externe de la membrane de perméation par le gaz vecteur (par exemple de l'azote pur provenant d'une bouteille). L'ensemble est placé dans un bain thermorégulé (gazeux ou, de préférence, liquide).

La constance du débit du gaz vecteur peut être assurée par un système de régulation et contrôlée par un débitmètre. La valeur du débit est déterminée à l'aide d'un compteur à gaz.

La présence d'un débit de fuite permet à l'analyseur de prélever le débit de gaz nécessaire à son étalonnage ou à son contrôle.

Pour des applications particulières, il est possible de placer plusieurs tubes à perméation, respectivement garnis de substances différentes dans le même bain thermorégulé, à condition d'éviter tout risque d'interaction.

3.3 Précautions d'emploi

3.3.1 Emploi du tube à perméation

Lors de la première utilisation, il est nécessaire de laisser le système s'équilibrer 48 h environ, avant d'effectuer la première pesée, afin d'être sûr que le taux de perméation soit bien stabilisé.

Il est indispensable que le bain soit thermorégulé au moins à 0,1 K près, car le taux de diffusion du tube peut, par exemple, doubler pour une augmentation de la température de 7 K environ.

NOTE — Dans certains cas, lorsque le gaz diffusant est très soluble dans le polymère de la membrane, un accroissement de température peut réduire le taux de perméation.

L'intervalle de temps entre deux pesées (de l'ordre de plusieurs jours) est fonction de la précision que l'on désire. Il est recommandé de peser régulièrement le tube (surtout vers la fin de sa vie), afin de s'assurer de la constance de son taux de diffusion. Les intervalles de temps entre deux pesées doivent être choisis de sorte que la perte de masse mesurée soit normalement au moins égale à 10 mg.

La pesée devrait être effectuée de préférence dans des conditions d'environnement identiques à celles du fonctionnement du tube. Il faut éviter les chocs thermiques et l'adsorption d'eau pendant la pesée.

Durant la période d'utilisation, il est préférable que le tube soit toujours laissé à la même température, notamment pour éviter un délai parfois considérable nécessaire à l'obtention d'un nouvel équilibre. Les chocs thermiques devraient être évités au maximum.

3.3.2 Balayage du tube par le gaz vecteur

Suivant les tubes à perméation utilisés, il est parfois souhaitable d'utiliser des gaz vecteurs parfaitement purs et anhydres.

Avant qu'il n'atteigne le tube, il est essentiel que le gaz vecteur soit lui-même thermorégulé à la température choisie; tout système permettant un temps de séjour suffisant du gaz vecteur dans le bain thermorégulé convient (billes, chicanes, etc.) (voir figure 2).

Le système de dilution peut être à un seul étage (cas de la figure 2) ou à deux étages; dans ce dernier cas, le tube peut toujours être balayé par un débit constant.

Pour faire varier les concentrations des mélanges obtenus, il est recommandé d'ajuster le débit du gaz vecteur et le débit de dilution (en évitant de faire varier le taux de diffusion du tube par un changement de température); dans ce cas, l'équilibre est atteint très rapidement.

3.3.3 Choix de la température

Le choix de la température dépend des caractéristiques du tube utilisé et du taux de perméation désiré; en pratique, la régulation de température devrait se faire de la façon suivante :

- a) Si la régulation ne s'effectue que par chauffage, la température doit être assez élevée pour ne pas être affectée par les variations de température ambiante, par exemple 40 °C.
- b) Si la régulation s'effectue également par refroidissement, une température plus proche ou même plus basse que la température ambiante peut convenir.

Le choix d'une température proche de la température ambiante présente deux avantages :

- 1) lors des pesées, il évite aux tubes des variations importantes de température;
- 2) le gaz vecteur peut être plus facilement thermorégulé.

3.3.4 Choix des matériaux

3.3.4.1 TUBE À PERMÉATION

De nombreux polymères présentant une résistance chimique et mécanique suffisante peuvent être utilisés pour le tube à perméation. En général, on utilise le polytétrafluoréthylène (PTFE), le polyéthylène ou le polypropylène, ou encore un copolymère de tétrafluoréthylène et d'hexafluoropropylène (FEP).

Il convient de veiller aux variations des propriétés des matériaux en fonction des variations de température.

3.3.4.2 BANC À PERMÉATION

Les matériaux utilisés pour le banc à perméation doivent être choisis de manière à éviter toute altération de la concentration du constituant pour étalonnage par sorption

(chimique ou physique). Plus la concentration finale désirée est faible, plus les phénomènes d'adsorption se font sentir jusqu'à établissement d'une concentration constante.

Si possible, on utilisera du verre. Les matériaux des tuyaux flexibles et les métaux doivent être choisis en fonction du constituant pour étalonnage, en particulier pour ce qui concerne le transfert des gaz entre le banc à perméation et l'analyseur.¹⁾

3.3.5 Choix des substances de perméation

Les substances de perméation doivent être très pures, afin d'éviter toute influence des impuretés sur le taux de perméation, ou alors, la nature et la quantité des impuretés doivent être connues et leur influence acceptée.

4 PRÉCISION

4.1 Sources d'erreurs

On peut citer un certain nombre de sources d'erreurs fondamentales :

- les lois connues s'appliquent dans des conditions quasiment idéales qui supposent notamment une réalisation parfaite du tube et de l'équilibre thermodynamique des fluides qu'il contient;
- le phénomène de rétrodiffusion tend à diminuer la diffusion;
- les gaz utilisés ne sont pas parfaits;
- certaines substances risquent de se polymériser ou de s'associer (le chlorure de vinyle constitue un exemple de matériau susceptible de se polymériser).

Cela explique la raison pour laquelle il est indiqué, dans le chapitre 2, qu'aucune formule ne permet actuellement de traduire exactement le phénomène.

4.2 Calcul de la concentration

L'exemple suivant traite d'un gaz pour étalonnage pour la détermination du dioxyde de soufre (SO₂).

Soit

q_m le taux de diffusion de SO₂, en microgrammes par minute, et

q_V le débit de balayage, en mètres cubes par minute,

la concentration C , en microgrammes par mètre cube, en SO₂ du gaz pour étalonnage est alors donnée par la formule

$$C = \frac{q_m}{q_V}$$

Si l'on veut exprimer la concentration C en rapport de volumes, il faut tenir compte du volume molaire de SO₂ et l'on obtient alors

$$C = 0,38 \times 10^{-9} \frac{q_m}{q_V}$$

Dans le cas où l'analyseur à étalonner a un débit de 18 l/h, et où le tube à perméation a un taux de diffusion de SO₂ égal à 1 µg/min, l'analyseur peut être étalonné jusqu'à 10⁻⁶ en volume environ.

4.3 Taux de diffusion

Pour un tube donné, la connaissance du taux de diffusion moyen dépend de la précision de la balance et de l'intervalle de temps entre deux pesées (l'erreur sur la durée de la pesée est négligeable).

On considère l'exemple d'un tube qui a un taux de diffusion de 1 µg/min, et où l'intervalle de temps entre deux pesées est de 10 000 min (soit 7 jours environ). La perte de masse du tube sera donc de 10 mg. Si la précision de la balance est de ± 0,1 mg, l'erreur due à la balance (pour cet intervalle de temps) sera de 2 %.

L'effet de la précision de la thermorégulation sur la stabilité à court terme du taux de diffusion ne peut être estimé que grossièrement : en supposant, par exemple, pour ce même tube au taux de diffusion de 1 µg/min, que le taux double pour une augmentation de température de 7 K, si la thermorégulation s'effectue à ± 0,1 K, l'erreur sera d'environ 1 %.

Le taux de diffusion instantané est donc déterminé, dans ce cas, à 3 % près (2 % + 1 %) au maximum.

4.4 Débit de gaz de complément

La précision de ce débit peut être estimée à 1 ou 2 % environ, suivant les matériels utilisés. L'erreur introduite est moindre dans le cas d'une dilution à un seul étage.

4.5 Précision

La précision obtenue dépend de la connaissance de deux paramètres : le taux de diffusion du tube à perméation et le débit du gaz de complément.

Dans l'exemple donné précédemment, la précision sur la concentration instantanée peut donc être évaluée à ± 5 % (3 % trouvée en 4.3 et 2 % estimée en 4.4).

1) Une Norme internationale traitant des lignes de prélèvement et de transfert est en préparation.

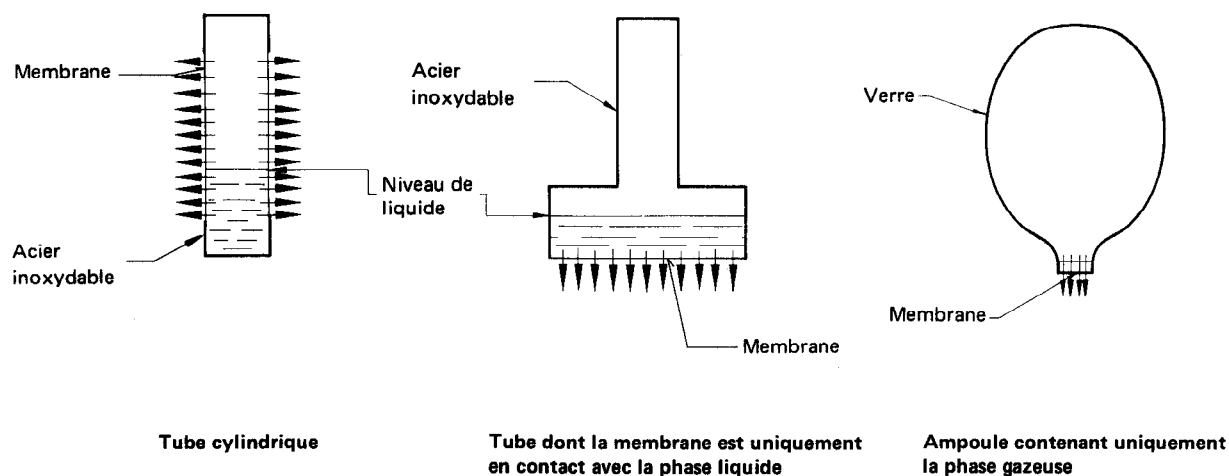


FIGURE 1 – Exemples de tubes à perméation

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

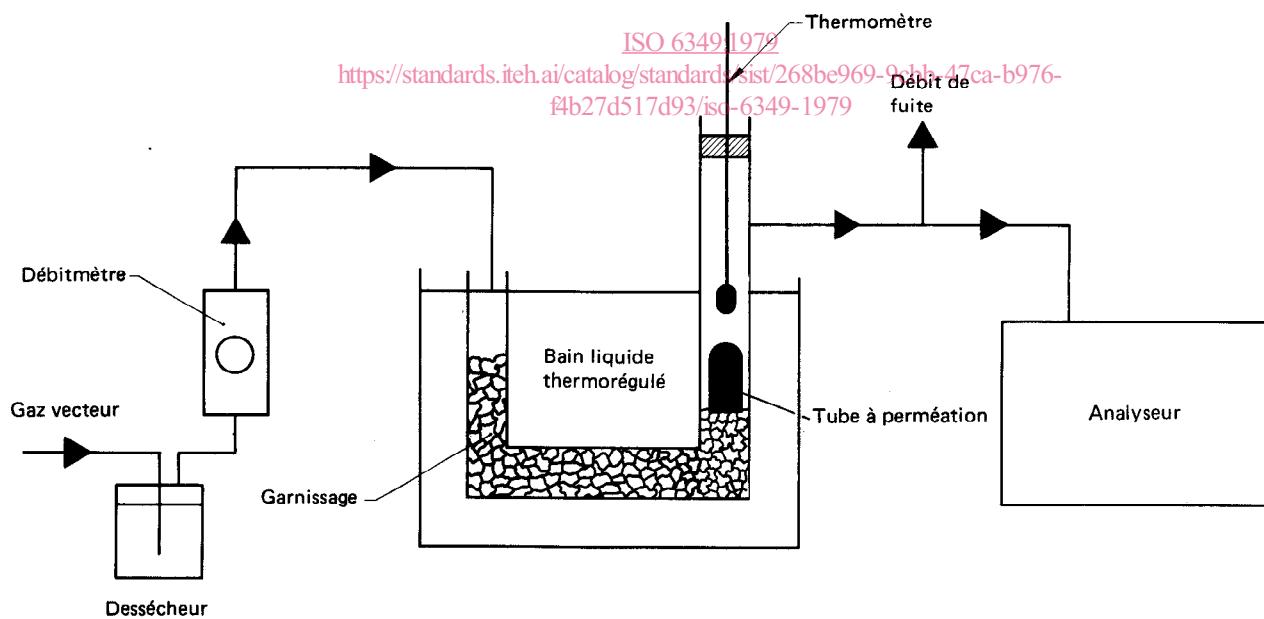
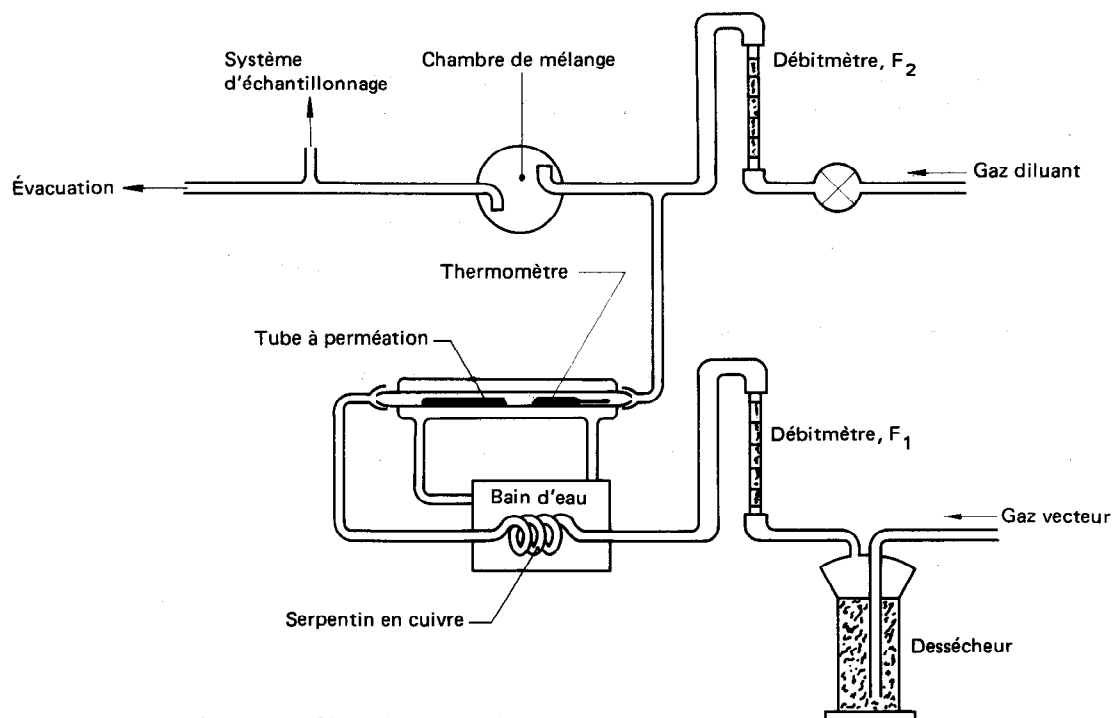


FIGURE 2 – Exemple de banc à perméation



iTeh STANDARD PREVIEW

FIGURE 3 — Autre exemple de banc à perméation
(standards.iteh.ai)

ISO 6349:1979

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/268be969-9cbb-47ca-b976-f4b27d517d93/iso-6349-1979>

BIBLIOGRAPHIE

La présente bibliographie donne, à titre indicatif, quelques références relatives aux tubes à perméation. La liste ci-dessous n'est pas exhaustive et ne fait pas partie intégrante de la présente Norme internationale.

Procédé par déplacement volumétrique

SALTZMAN, B.E., FELDMANN, C.R., et O'KEEFE, A.E., *Environ. Sci. Technol.* **3**, 1275 (1969).

SALTZMAN, B.E., BURG, W.R., et RAMASWAMY, G., *Environ. Sci. Technol.* **5**, 1121 (1971).

Procédé par mesurage de pressions différentielles

McKINLEY, J.J., *A calibration system for trace analysers*, 16th National Symposium, Instrument Society of America, Pittsburg, Pa, (mai 1970).

DIETZ, R.N., COTE, E.A., et SMITH, J.D., *Anal. Chem.* **46**, n° 2, 315 (1974).

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6349:1979](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/268be969-9cbb-47ca-b976-f4b27d517d93/iso-6349-1979>