

Norme internationale



6711

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

Analyse des gaz — Vérification des mélanges de gaz pour étalonnage par une méthode de comparaison

Gas analysis — Checking of calibration gas mixtures by a comparison method

Première édition — 1981-06-01

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6711:1981

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d31aa499-3df8-4f1a-8d86-d05e47d7e79a/iso-6711-1981>

CDU 543.27 : 53.089.68

Réf. n° : ISO 6711-1981 (F)

Descripteurs : analyse de gaz, mélange de gaz, étalonnage, méthode par comparaison.

Prix basé sur 2 pages

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 6711 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*, et a été soumise aux comités membres en février 1980.

Les comités membres des pays suivant l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	France
Allemagne, R.F.	Inde
Australie	Irlande
Belgique	Italie
Bulgarie	Mexique
Espagne	Pays-Bas

ISO 6711:1981

Pologne
Royaume-Uni
Tchécoslovaquie
URSS

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

Analyse des gaz — Vérification des mélanges de gaz pour étalonnage par une méthode de comparaison

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale décrit une méthode de vérification des mélanges de gaz pour étalonnage employant une méthode par comparaison.

Elle s'applique à tout mélange de gaz pour étalonnage conservé en bouteille et doit permettre à tout moment de vérifier la concentration annoncée des constituants gazeux pour étalonnage.

b) une méthode analytique (méthode B), dite «méthode par comparaison» (voir ISO 6143) du constituant visé, apte à comparer les réponses obtenues avec le mélange M à vérifier et les mélanges E de gaz pour étalonnage obtenus par la méthode A. La réponse de l'analyseur ne doit subir aucune interférence de la part des autres gaz, y compris des gaz de complément dans les mélanges M et E.

Une opération de comparaison des réponses R_M et R_E sur les deux méthodes fournit

2 Références

ISO 6143, *Analyse des gaz — Détermination de la composition de mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes par comparaison*.¹⁾

ISO 6144, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes volumétriques statiques*.¹⁾

4 Mode opératoire

La méthode comporte trois étapes :

3 Principe

La méthode est basée sur une série de mesures par itération de la concentration à vérifier, suivie d'une étude de répétabilité de la mesure analytique au dernier stade de l'itération.

La méthode de vérification utilisée repose sur

a) une méthode (méthode A) suffisamment rapide de préparation de mélanges E de gaz pour étalonnage :

— avec laquelle on peut ajuster la concentration C , à mieux que 0,5 % près en valeur relative, à la valeur X de la concentration à vérifier,

— dont le degré d'incertitude $\frac{\Delta C}{C}$ (au sens du calcul d'erreurs classique) est connu,

— dont le principe n'admet pas de causes d'erreurs systématiques;

NOTE — Des méthodes de ce type sont les méthodes volumétriques statiques spécifiées dans l'ISO 6144.

a) On compare le mélange M à vérifier, à l'aide de la méthode analytique B, à un mélange E_1 de concentration C_1 proche de la valeur X annoncée. On obtient une première approximation de la concentration X_1 .

b) On prépare un mélange E_2 de concentration $C_2 \approx X_1$.

Ce mélange E_2 est alors comparé au mélange M à vérifier. On en tire une deuxième approximation X_2 de la concentration X de M. Généralement, $X_2 \approx X_1$ à mieux que 0,5 % près en valeur relative. Dans le cas contraire, on prépare un mélange E_3 de concentration $C_3 \approx X_2$ et on procède à une nouvelle comparaison analytique donnant $X_3 \approx X_2$ à mieux que 0,5 % près en valeur relative. En général, deux opérations de comparaison suffisent.

Les mélanges E_p doivent être utilisés immédiatement après leur préparation pour éviter l'effet de variations au cours du temps de la concentration C du mélange de gaz pour étalonnage.

c) On évalue la répétabilité de la méthode analytique.

1) Actuellement au stade de projet.

Après le dernier stade de l'itération, la comparaison de M à E_p (c'est-à-dire E_2 ou E_3) est répétée dix fois; on tire de la répartition normale des mesures

$$\frac{X_p}{C_p} = \bar{k} \pm \frac{S_k t_9}{\sqrt{10}} \quad \dots(1)$$

où

$\bar{k}$ est la moyenne des dix mesures de k [$\bar{k}$ est très voisin de 1; $\bar{k} - 1 < 0,005$];

S_k est l'écart-type estimé de X_p/C_p dans les conditions réelles du mesurage;

t_9 est le coefficient de Student-Fischer pour 9 degrés de liberté et 95 % de probabilité ($t_9 = 2,262$) :

$$t_9/\sqrt{10} \approx 0,72$$

Si l'incertitude statistique sur $\bar{k}$, à 95 % de probabilité, $S_k t_9/\sqrt{10}$ est désignée par I , l'équation (1) se réduit à

$$\frac{X_p}{C_p} = \bar{k} \pm I \quad \dots(2)$$

5 Évaluation de l'incertitude sur X_p (standards.iteh.ai)

On tire des équations (1) et (2) la concentration X_p donnée par

$$X_p = C_p (\bar{k} \pm I)$$

D'où l'approximation suivante de l'incertitude sur X :

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta X_p}{X_p} \approx \frac{\Delta C_p}{C_p} + I$$

6 Remarques

6.1 L'évaluation adoptée n'est pas purement statistique (à 95 % de probabilité). Celle-ci serait difficilement accessible dans ce cas car elle impliquerait un plus grand nombre de préparations de mélange E. L'évaluation adoptée constitue vraisemblablement une évaluation par excès de cette incertitude statistique. Cela provient du terme $\Delta C_p/C_p$, issu d'un calcul d'erreur classique, qui définit, hors probabilité précisée, C_p à $\pm \Delta C_p/C_p$. On peut rapprocher ce terme $\Delta C_p/C_p$ de l'écart possible (à 95 % de probabilité) entre deux mesures quelconques prises dans une répartition normale de mesures d'écart-type σ ; cet écart est de $2,77 \sigma$ comparé à $\pm 0,72 S_k$, de l'intervalle de confiance de la comparaison analytique.

6.2 Même si la dispersion statistique de la méthode de préparation est connue, on procède à au moins deux mesures (X_1 et X_2) sur différents mélanges (E_1 et E_2) afin d'éliminer tout risque d'erreur grossière lors de la préparation d'un seul mélange E.

Pour renforcer cette précaution, les différents mélanges E_p sont préparés en utilisant des conditions différentes (par exem-

ple volumes des capacités et pressions finales dans le cas de la méthode volumétrique statique).

6.3 L'intervalle de confiance, $\pm I = 2 \times 0,72 S_k$, ainsi estimé, est caractéristique de la méthode analytique au moment où le mesurage est effectué; cela permet d'apprécier une défaillance accidentelle possible d'un élément de l'appareillage par comparaison de la dispersion obtenue à celle qui aurait été obtenue dans de bonnes conditions.

6.4 L'erreur possible de proportionnalité de la méthode de comparaison est minimisée du fait des itérations conduisant à $\bar{k} - 1 < 0,005$.

Ces conditions, à mieux que 0,5 % près en valeur relative d'itération, ne peuvent être remplies qu'avec une méthode analytique dont la répétabilité est suffisante et mesurable, les réponses devant être en particulier suffisamment importantes; une réponse numérique à trois chiffres significatifs ou une réponse analogique, sur enregistreur potentiométrique, avec décalages d'échelle de mesure donnant des réponses supérieures à 250 mm doivent être obtenues.

Dans certains cas, en particulier pour les mélanges à faible concentration associés à des méthodes analytiques peu sensibles et en général peu répétables, il est possible que l'itération à mieux que 0,5 % près soit inaccessible; la méthode permet néanmoins de chiffrer la répétabilité dans ce cas et on aboutit à une valeur moins favorable pour l'incertitude.

6.5 L'incidence de la pureté des gaz utilisés pour la préparation des mélanges E pour étalonnage se manifeste de la façon suivante.

Généralement les gaz utilisés sont garantis à une concentration supérieure à une valeur spécifique :

a) pour le gaz de complément, il est nécessaire de contrôler l'absence ou bien de doser le constituant à vérifier pour en déduire les corrections éventuelles sur la concentration des mélanges E;

b) pour le constituant à vérifier, la concentration étant seulement garantie supérieure à $1 - y$, est en fait comprise entre $1 - y$ et 1. Pour en tenir compte, il faut envisager une plage totale d'incertitude dont

- la borne inférieure est $\bar{k} C_p [1 - (\Delta X/X)]$;
- la borne supérieure est $X = \bar{k} C_p [1 + (\Delta X/X) + y]$;
- la valeur de C_p est calculée avec le taux $1 - y$ du constituant;

y étant le taux maximal garanti d'impuretés.

Une présentation plus commode consiste à calculer C_p à partir de la concentration $1 - (y/2)$ et à introduire $\pm y/2$ dans l'erreur relative $\Delta C_p/C_p$.

6.6 En conséquence des remarques 6.2 et 6.3, la méthode contient des éléments pour sa propre vérification et ne repose pas uniquement sur des études de dispersions faites sur des mesures extérieures à l'opération visée.