

---

---

**Analyse des gaz — Préparation  
des mélanges de gaz pour étalonnage —  
Méthode gravimétrique**

*Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Gravimetric  
method*

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO 6142:2001](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5d36124f-8df7-4940-a17e-81a0f590385f/iso-6142-2001)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5d36124f-8df7-4940-a17e-81a0f590385f/iso-6142-2001>



**PDF – Exonération de responsabilité**

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 6142:2001

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5d36124f-8df7-4940-a17e-81a0f590385f/iso-6142-2001>



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2001

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20  
Tel. + 41 22 749 01 11  
Fax. + 41 22 749 09 47  
E-mail [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Version française parue en 2008

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

<b>Avant-propos</b> .....	iv
<b>1</b> <b>Domaine d'application</b> .....	1
<b>2</b> <b>Références normatives</b> .....	1
<b>3</b> <b>Principe</b> .....	1
<b>4</b> <b>Préparation du mélange</b> .....	2
<b>5</b> <b>Calcul de l'incertitude</b> .....	7
<b>6</b> <b>Vérification de la composition des mélanges de gaz pour étalonnage</b> .....	10
<b>7</b> <b>Rapport d'essai</b> .....	11
<b>Annexe A</b> (informative) <b>Exemple pratique</b> .....	12
<b>Annexe B</b> (informative) <b>Recommandations pour l'estimation des pressions de remplissage, de manière à éviter toute condensation des constituants condensables dans les mélanges de gaz</b> .....	24
<b>Annexe C</b> (informative) <b>Mesures à prendre pour la pesée, la mise en œuvre et le remplissage des bouteilles</b> .....	27
<b>Annexe D</b> (informative) <b>Détermination de l'équation de calcul de la composition du mélange de gaz pour étalonnage</b> .....	31
<b>Annexe E</b> (informative) <b>Sources d'erreur</b> .....	33
<b>Annexe F</b> (informative) <b>Estimation et incertitude des corrections</b> .....	35
<b>Annexe G</b> (informative) <b>Application informatique des méthodes recommandées</b> .....	37
<b>Bibliographie</b> .....	38

## 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 en général 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. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 3.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments de la présente Norme internationale peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 6142 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158, Analyse des gaz, sous-comité SC 193, Gaz naturel.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 6142:1981), qui a fait l'objet d'une révision afin d'actualiser les méthodes de préparation, d'estimation de l'incertitude et de validation des gaz pour étalonnage préparés par voie gravimétrique.

Les annexes A à G de la présente Norme internationale sont données uniquement à titre d'information.

# Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthode gravimétrique

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode gravimétrique de préparation des mélanges de gaz pour étalonnage dans des bouteilles dont l'exactitude de la composition a été prédéfinie. Elle est applicable uniquement aux mélanges de composants gazeux ou totalement vaporisés qui ne réagissent pas entre eux ou au contact des parois de bouteilles. Un mode opératoire est fourni pour une méthode de préparation fondée sur un certain nombre d'exigences à respecter pour que la composition finale des mélanges gazeux se situe dans les niveaux d'incertitude préétablis. Les mélanges gazeux à plusieurs constituants (y compris le gaz naturel) et les mélanges à dilution multiple sont inclus dans la présente Norme internationale et sont considérés comme des cas particuliers de la méthode de préparation gravimétrique à un seul constituant.

La présente Norme internationale décrit également la méthode de vérification de la composition des gaz pour étalonnage préparés par voie gravimétrique. Sous réserve de l'adoption, au cours de la préparation et de la validation de ces mélanges gazeux gravimétriques de procédures rigoureuses et exhaustives d'assurance et de contrôle de la qualité, des gaz pour étalonnage de haute exactitude peuvent être obtenus pour une large gamme de mélanges gazeux, en comparaison avec d'autres méthodes de préparation pour ces mêmes gaz.

## 2 Références normatives

[ISO 6142:2001](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5d36124f-8df7-4940-a17e-81a0f590385f/iso-6142-2001)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5d36124f-8df7-4940-a17e-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5d36124f-8df7-4940-a17e-81a0f590385f/iso-6142-2001)

[81a0f590385f/iso-6142-2001](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5d36124f-8df7-4940-a17e-81a0f590385f/iso-6142-2001)

Les documents normatifs suivants contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui y est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Pour les références datées, les amendements ultérieurs ou les révisions de ces publications ne s'appliquent pas. Toutefois, les parties prenantes aux accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des documents normatifs indiqués ci-après. Pour les références non datées, la dernière édition du document normatif en référence s'applique. Les membres de l'ISO et de la CEI possèdent le registre des Normes internationales en vigueur.

ISO 6141, *Analyse des gaz — Prescriptions relatives aux certificats de gaz et mélanges de gaz pour étalonnage*

ISO 6143:—1), *Analyse des gaz — Méthodes comparatives pour la détermination et la vérification de la composition des mélanges de gaz pour étalonnage*

ISO/CEI 17025, *Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais*

IUPAC, *Commission on atomic weights and isotopic abundances: Atomic Weights of the Elements, biennial review*

## 3 Principe

La préparation des mélanges de gaz pour étalonnage consiste à transférer les gaz parents (gaz purs ou mélanges préparés par voie gravimétrique de composition connue) de manière quantitative, des bouteilles où ils sont conservés vers la bouteille destinée à contenir le mélange de gaz pour étalonnage. La quantité

1) À publier. (Révision de l'ISO 6143:1981)

supplémentaire de constituant gazeux provenant du gaz parent est déterminée par pesée après chaque ajout successif.

La quantité de gaz parents ajoutée dans la bouteille destinée à contenir le mélange de gaz pour étalonnage est déterminée par pesée de la bouteille du gaz parent ou, alternativement, de la bouteille dans laquelle sera contenu le mélange de gaz pour étalonnage, et cela, avant et après chaque ajout. La différence entre ces pesées correspond à la masse de gaz ajouté. Le choix de l'une ou l'autre de ces méthodes de pesée dépend de la méthode qui représente le mode opératoire de préparation du mélange spécifié le mieux adapté. Par exemple, l'ajout de petites quantités d'un constituant spécifié peut être effectué dans les meilleures conditions possibles en procédant à la pesée d'une petite bouteille de gaz parent de faible volume, avant et après ledit ajout, sur une balance de faible portée avec une grande sensibilité.

Une méthode de préparation avec une seule étape peut être appliquée lorsque la quantité de chaque constituant gazeux requis est suffisamment importante pour mesurer avec précision la masse de la bouteille destinée à contenir le mélange de gaz pour étalonnage, et cela, à chaque ajout effectué dans les limites d'incertitude requises de la composition du mélange final de gaz pour étalonnage. Alternativement, une méthode de dilution multiple peut être utilisée pour obtenir un mélange final dans des limites d'incertitude acceptables, notamment lorsque de faibles concentrations de constituants minoritaires sont requises. Cette méthode consiste à préparer par voie gravimétrique des «prémélanges» et à les utiliser comme gaz parents dans une ou plusieurs étapes de dilution.

La fraction massique de chaque constituant du mélange final de gaz pour étalonnage est ensuite fournie par le quotient de la masse de ce constituant et de la masse totale du mélange.

La procédure de préparation des mélanges de gaz pour étalonnage par voie gravimétrique, sur la base d'exigences préétablies relatives à la composition et au niveau d'incertitude, est illustrée sous forme d'organigramme à la Figure 1. Les différentes étapes individuelles sont expliquées de manière plus détaillée à l'article 4 (il est fait référence aux différentes étapes décrites à la Figure 1). Un exemple de procédure de préparation des mélanges de gaz pour étalonnage par voie gravimétrique suivant l'organigramme fourni à la Figure 1 est donné à l'annexe A.

[ISO 6142:2001](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5d36124f-8df7-4940-a17e-81a0f590385f/iso-6142-2001)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5d36124f-8df7-4940-a17e-81a0f590385f/iso-6142-2001>

## 4 Préparation du mélange

### 4.1 Composition du mélange et incertitude

La composition du mélange final de gaz est, selon le principe de la méthode gravimétrique, définie par la masse de chaque constituant. La composition des gaz est exprimée de préférence comme fraction molaire (mol/mol). Si d'autres grandeurs afférentes à la composition sont requises (par exemple concentration massique ou fraction volumique), alors les conditions d'utilisation (pression et température) doivent être données et les contributions supplémentaires à l'incertitude doivent être déterminées et prises en considération dans le calcul de l'incertitude de la composition du gaz pour étalonnage. L'incertitude sur la composition du mélange final de gaz est exprimée comme incertitude élargie, c'est-à-dire l'incertitude type combinée, multipliée par un coefficient d'élargissement.

Les masses molaires des constituants, et les incertitudes afférentes, nécessaires pour convertir la fraction massique en fraction molaire, doivent être calculées en utilisant la publication la plus récente de la Commission sur les masses atomiques et les abondances isotopiques de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC).

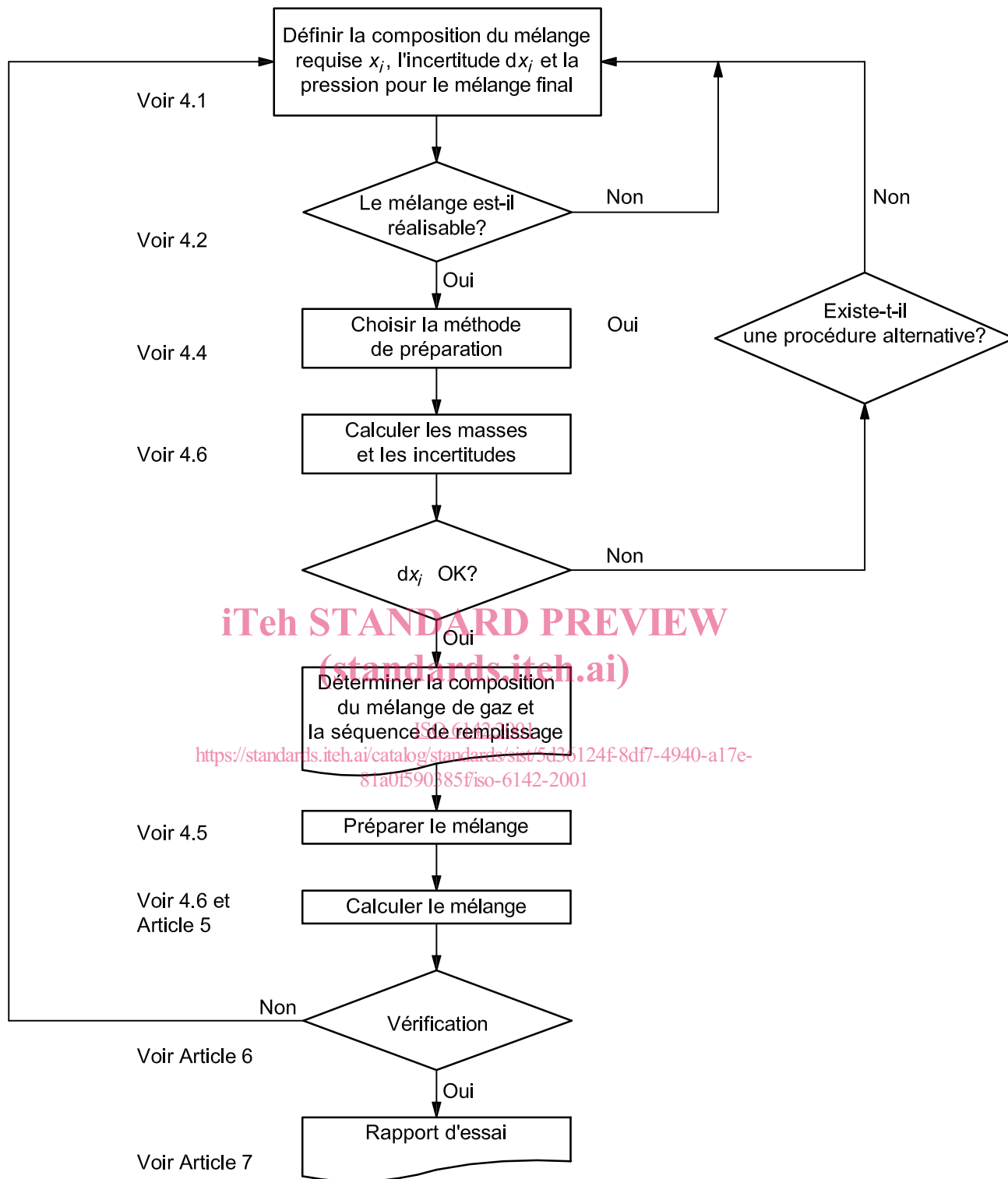


Figure 1 — Procédure gravimétrique de préparation des mélanges de gaz pour étalonnage

## 4.2 Faisabilité de préparation du mélange de gaz

### 4.2.1 Généralités

Les mélanges gazeux potentiellement capables de réactions dangereuses doivent être exclus pour des raisons de sécurité. L'étude de la faisabilité de la préparation du mélange de gaz requis (décrite de 4.2.2 à 4.2.4) doit tenir compte de ces phénomènes.

### 4.2.2 Condensation de la vapeur en phase liquide ou solide

La préparation, le stockage ou la mise en œuvre des mélanges de gaz qui contiennent des constituants condensables (voir annexe B) doivent comprendre l'application des mesures suivantes, afin de prévenir toute condensation, et cela dans la mesure où la perte par condensation modifiera la composition de la phase gazeuse.

- Lors de la préparation du mélange de gaz, la pression de remplissage doit être fixée en toute sécurité au-dessous de la pression de vapeur du point de rosée du mélange final à la température de remplissage. Cette condition doit être satisfaite également pour chaque mélange intermédiaire afin de prévenir toute condensation aux étapes intermédiaires. Si la condensation d'un mélange intermédiaire ne peut être exclue en toute sécurité, des mesures de vaporisation de tout condensat potentiel et d'homogénéisation de la phase gazeuse à une étape ultérieure appropriée doivent être prises.
- Lors du stockage du mélange de gaz, la température de stockage doit être fixée de manière à maintenir la pression de remplissage en toute sécurité au-dessous de la pression de vapeur du point de rosée du mélange à cette température.
- Lors de la mise en œuvre du mélange de gaz, la même condition afférente à la température de mise en œuvre s'applique. En outre, les lignes de transfert doivent être chauffées si nécessaire afin de prévenir toute condensation lors du transfert du mélange.

L'annexe informative B fournit quelques recommandations pour l'évaluation de la pression de remplissage maximale nécessaire à l'introduction de constituants d'un mélange de gaz pour laquelle aucune condensation des constituants condensables n'est censée se produire. Un exemple de cette évaluation est donné en B.2 pour un mélange de gaz naturel.

### 4.2.3 Réactions entre les constituants du mélange

Il est nécessaire, avant de préparer un mélange de gaz, de prendre en considération les réactions chimiques potentielles pouvant se produire entre les constituants du mélange. La méthode ne peut être utilisée pour préparer des mélanges:

- contenant des substances pouvant potentiellement interagir (par exemple acide chlorhydrique et ammoniac);
- produisant d'autres réactions dangereuses potentielles, y compris des explosions (par exemple mélanges contenant des gaz inflammables et de l'oxygène);
- produisant des polymérisations exothermiques fortes (par exemple cyanure d'hydrogène); et
- qui peuvent se décomposer (par exemple acétylène).

Cette méthode peut, à titre exceptionnel, être utilisée pour les substances subissant une dimérisation, telle que  $\text{NO}_2$  en  $\text{N}_2\text{O}_4$ , qui constitue une réaction réversible.

Il n'existe aucune compilation exhaustive des combinaisons réactives. Par conséquent, une expertise chimique se révèle nécessaire pour évaluer la stabilité d'un mélange de gaz.



Certaines informations relatives aux réactions et aux combinaisons dangereuses, devant être exclues pour des raisons de sécurité, sont fournies dans les réglementations concernant les produits dangereux et dans les manuels des fournisseurs de gaz.

#### 4.2.4 Réactions avec les matériaux constitutifs des conteneurs

Avant de préparer un mélange de gaz, il est nécessaire de tenir compte des réactions chimiques potentielles des constituants des mélanges avec les matériaux d'une bouteille haute pression, son robinet et le système de transfert. Il faut accorder une attention toute particulière à l'attaque des métaux par des gaz corrosifs et aux réactions potentielles avec les élastomères et les graisses utilisés, par exemple, dans les sièges et les joints de robinets. Il convient de prévenir ce type de réactions en utilisant uniquement des matériaux inertes à tous les constituants du mélange. Si cela n'est pas possible, des mesures doivent être prises pour réduire au minimum toute attaque corrosive des matériaux avec lesquels les gaz sont en contact, de manière à prévenir tout effet important sur la composition des mélanges et tout danger lié au stockage et à l'emploi.

Des informations sur la compatibilité des gaz avec les matériaux constitutifs des conteneurs sont fournies dans les recommandations relatives à l'échantillonnage des gaz, les tables de corrosion et les manuels des fournisseurs de gaz.

### 4.3 Analyse de pureté des étalons de gaz primaires

La précision que la méthode gravimétrique permet d'atteindre dépend largement de la pureté des gaz parents utilisés pour la préparation du mélange de gaz pour étalonnage. Les impuretés présentes dans les gaz parents constituent souvent l'un des facteurs les plus critiques contribuant à l'incertitude de la composition du mélange final. Les contributions à l'incertitude dépendent de la quantité d'impuretés présentes dans les gaz parents purs, ainsi que de l'exactitude de mesure de ces impuretés. Dans de nombreux cas, la pureté du constituant principal (gaz de matrice) est l'élément le plus important. Cela est plus particulièrement vrai lorsque la fraction molaire du constituant minoritaire est faible et est susceptible d'être une impureté présente dans le constituant principal. Il est également important d'évaluer les impuretés critiques qui peuvent réagir avec le constituant minoritaire (par exemple de l'oxygène présent dans de l'azote pur réagira avec le NO (monoxyde d'azote) pour former du NO<sub>2</sub>). Le résultat de l'analyse de pureté des gaz parents doit être intégré dans une table de pureté contenant les fractions molaires (ou massiques) de tous les constituants, les incertitudes afférentes étant déduites de l'analyse.

En règle générale, les impuretés présentes dans un gaz parent nominale «pur» sont déterminées par analyse et la fraction molaire du constituant principal est déterminée, conventionnellement, par différence de sorte que

$$x_{\text{pure}} = 1 - \sum_{i=1}^N x_i \quad (1)$$

où

$x_i$  est la fraction molaire de l'impureté  $i$ , déterminée par analyse;

$N$  est le nombre d'impuretés susceptibles d'être présentes dans le mélange final;

$x_{\text{pure}}$  est la «pureté» de la fraction molaire du gaz parent «pur».

Lorsqu'une impureté, susceptible d'être présente dans le gaz parent «pur», ne peut être décelée par la méthode analytique utilisée, la fraction molaire de l'impureté attendue doit être établie comme étant égale à la moitié de la valeur de la limite de détection de cette même méthode analytique. L'incertitude de la détermination de cette fraction molaire est fondée sur une loi uniforme entre zéro et la valeur de la limite de détection de la méthode analytique. De cette manière, la méthode gravimétrique suppose qu'il existe une probabilité égale que l'impureté soit présente dans le gaz parent «pur» à un niveau équivalent à sa valeur de la limite de détection. Ainsi, la teneur d'une impureté non décelée constitue une loi uniforme à partir de laquelle son incertitude type est définie comme étant égale à la moitié de la valeur de la limite de détection divisée par  $\sqrt{3}$ .

#### 4.4 Choix du mode opératoire de préparation

Le choix d'un mode opératoire de préparation approprié nécessite de prendre en compte un grand nombre d'éléments afin de s'assurer que la méthode la plus appropriée est utilisée. Les éléments suivants constituent la liste des paramètres qui doivent être pris en compte:

- la pression de gaz disponible et toute possibilité de condensation (voir annexe B);
- la pression de remplissage maximale de la bouteille à utiliser;
- la composition établie de chaque mélange de gaz parent utilisé;
- la méthode de remplissage, c'est-à-dire la méthode directe, la dilution multiple, la méthode de transfert (utilisation de la bouteille de faible volume pesée séparément sur une balance de faible portée et de haute résolution);
- les caractéristiques de la balance à utiliser avec ses spécifications de performance établies;
- les exigences relatives à la tolérance afférente à la préparation.

Calculer tout d'abord la valeur des masses souhaitées, ou masses cibles  $m_i$ , de chaque constituant  $i$ , à l'aide de l'équation (2).

$$m_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{j=1}^N x_j M_j} \cdot m_f \tag{2}$$

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

où

[ISO 6142:2001](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5d36124f-8df7-4940-a17e-81a0f590385f/iso-6142-2001)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5d36124f-8df7-4940-a17e-81a0f590385f/iso-6142-2001>

$x_i$  est la fraction molaire du constituant  $i$ ;

$x_j$  est la fraction molaire du constituant  $j$ ;

$M_i$  est la masse molaire du constituant  $i$ ;

$M_j$  est la masse molaire du constituant  $j$ ;

$N$  est le nombre de constituants dans le mélange final;

$m_f$  est la masse du mélange final.

Un mode opératoire de préparation est sélectionné, et les incertitudes associées au processus de préparation sont calculées, après que les masses cibles ont été calculées. Si l'incertitude calculée pour ce mode opératoire se révèle inacceptable, un autre mode opératoire doit être adopté. Il peut être nécessaire de suivre un processus itératif afin de sélectionner un mode opératoire avec une incertitude acceptable.

Ces considérations conduisent au choix d'un mode opératoire de préparation dans lequel une séquence de remplissage comportant plusieurs phases est choisie, ladite séquence consistant à transférer les gaz dans une bouteille dans laquelle le mélange de gaz pour étalonnage sera contenu, puis ultérieurement pesé. Une incertitude est associée à chaque phase, lesdites phases restant, lorsqu'elles sont combinées, dans les limites du niveau d'incertitude requis. Ce mode opératoire doit être appliqué dans la préparation suivante.

#### 4.5 Préparation du mélange

Les mesures à prendre pour les pesées, la mise en œuvre et le remplissage des bouteilles sont données à titre d'information dans l'annexe C.

L'utilisation d'un outil est nécessaire pour obtenir la composition souhaitée du mélange. La pression et/ou la masse sont normalement les paramètres utilisés pour déterminer cette composition. Lorsque la pression sert à obtenir cette composition, les effets de la température, dus à la mise sous pression et à la compressibilité des constituants introduits, sont importants. Plus particulièrement, le comportement non idéal de certains constituants rend difficile la mise en place d'une relation simple entre la pression ajoutée et la masse ajoutée. Toutefois, le facteur de compression, qui quantifie ces écarts par rapport au comportement idéal, est fonction de la pression, de la température et de la composition, et peut être calculé et utilisé pour prévoir la pression requise.

Une méthode plus directe d'obtention des masses souhaitées consiste à utiliser une balance sur laquelle est placée la bouteille afin d'observer la différence de masse qui se produit lors du transfert.

#### 4.6 Calcul de la composition du mélange

Les fractions molaires des constituants du mélange final sont calculées à l'aide de l'équation (3):

$$x_i = \frac{\sum_{A=1}^P \left( \frac{x_{i,A} \cdot m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \cdot M_i} \right)}{\sum_{A=1}^P \left( \frac{m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \cdot M_i} \right)} \quad (3)$$

où

- $x_i$  est la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange final,  $i = 1, \dots, n$ ;  
 $P$  est le nombre total de gaz parents;  
 $n$  est le nombre total de constituants dans le mélange final;  
 $m_A$  est la masse du gaz parent  $A$  déterminée par pesée,  $A = 1, \dots, P$ ;  
 $M_i$  est la masse molaire du constituant  $i$ ,  $i = 1, \dots, n$ ;  
 $x_{i,A}$  est la fraction molaire du constituant  $i$ ,  $i = 1, \dots, n$ , dans le gaz parent  $A$ ,  $A = 1, \dots, P$ .

Une méthode permettant de déduire cette formule est donnée à titre d'information dans l'annexe D.

## 5 Calcul de l'incertitude

**5.1.1** L'incertitude des valeurs des fractions molaires ou massiques des constituants d'un mélange de gaz pour étalonnage préparé par voie gravimétrique, indique la dispersion des valeurs qui peut être raisonnablement attribuée à ces fractions.

La méthode d'évaluation de l'incertitude peut être résumée dans les paragraphes 5.1.2 à 5.1.7.

**5.1.2** Identifier les étapes suivies dans le mode opératoire de préparation. Suivant l'équation (3) définie en 4.6, il est possible d'identifier trois catégories qui influenceront l'incertitude:

— l'incertitude de pesée des gaz parents;

- l'incertitude de pureté des gaz parents;
- l'incertitude des masses molaires.

NOTE Les gaz parents peuvent également être des mélanges préparés par voie gravimétrique.

**5.1.3** Pour chaque étape du mode opératoire de préparation gravimétrique doit être établie une liste de toutes les sources d'incertitude, c'est-à-dire une liste de tous les facteurs qui peuvent influencer la composition obtenue. Une liste des sources d'erreur potentielles est donnée pour information dans l'annexe E. Certaines de ces contributions à l'incertitude, par exemple l'écart-type dans les pesées répétées, peuvent être déterminées par des mesures répétées (évaluation de type A). Pour une mesure bien caractérisée effectuée sous contrôle statistique, une estimation combinée ou cumulée de la variance  $s_p^2$  (ou un écart-type expérimental cumulé  $s_p$ ), qui caractérise la mesure, peut être utilisée. Dans ces cas, lorsque la valeur du mesurande  $q$  est déterminée à partir de  $n$  observations indépendantes, la variance expérimentale de la moyenne arithmétique  $\bar{q}$  des observations moyennes est estimée de manière plus précise par  $s_p^2/n$  plutôt que par  $s_{\bar{q}}^2/n$  et l'incertitude type est estimée également de manière plus précise par  $u = s_p/\sqrt{n}$ . Pour les contributions à l'incertitude qui ne peuvent faire l'objet d'une estimation par des mesures répétées (évaluation de type B), il convient d'effectuer une évaluation réaliste afin d'estimer cette contribution. Cela s'applique, par exemple, aux effets d'adsorption/désorption et aux effets thermiques exercés sur la bouteille, qui influencent la balance. Les variations de certains paramètres peuvent être réduites par une surveillance et/ou un contrôle, puis par le calcul des facteurs de correction appropriés. Par exemple, l'incertitude de l'effet de la poussée de l'air peut être réduite par un contrôle précis des conditions de pression, d'humidité et de température ambiantes, et par l'emploi de ces dernières pour calculer la densité de l'air au moment des pesées. Chaque contribution d'incertitude significative doit être évaluée comme une incertitude type, c'est-à-dire comme un écart-type unique.

(standards.iteh.ai)

NOTE De plus amples détails concernant les évaluations des incertitudes types de type A et de type B sont donnés dans le Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure [17].

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5d36124f-8df7-4940-a17e-614051263140/iso-6142-2001>

**5.1.4** Pour chaque contribution à l'incertitude globale, déterminer lesquelles méritent une évaluation (contributions importantes) et lesquelles peuvent être négligées (contributions non importantes). Dans la mesure où l'incertitude globale est la somme des contributions mises au carré, une contribution inférieure à 1/10 de la contribution maximale peut être négligée en toute sécurité.

NOTE Cette méthode ne peut pas toujours être applicable à l'analyse de pureté des gaz parents, dans la mesure où certaines impuretés non importantes peuvent être critiques pour le mélange préparé (par exemple, certaines impuretés peuvent réagir avec le constituant minoritaire). Dans ces cas, une évaluation de l'influence de la pureté des gaz parents sur la contribution à l'incertitude globale se révèle nécessaire.

**5.1.5** L'incertitude combinée des contributions des masses molaires des constituants, des résultats des pesées et des analyses de pureté, est obtenue par propagation de l'incertitude de l'équation (3) définie en 4.6. Dans cette équation, les grandeurs afférentes aux constituants  $x_i$  sont exprimées en fonction d'un certain nombre de grandeurs d'entrée  $y_1, y_2, \dots, y_q$ , c'est-à-dire

$$x_i = f_i(y_1, y_2, \dots, y_q) \tag{4}$$

Dans le cas présent, les grandeurs d'entrée  $y_i$  comprennent les masses molaires  $M_j$ , les masses des gaz parents  $m_A$  et les fractions molaires  $x_{j,A}$ . Selon les règles de propagation de l'incertitude, les incertitudes types  $u(x_i)$  sont les suivantes:

$$u^2(x_i) = \sum_{r=1}^q \left( \frac{\partial f_i}{\partial y_r} \right)^2 \cdot u^2(y_r) + 2 \sum_{r=1}^{q-1} \sum_{s=r+1}^q \left( \frac{\partial f_i}{\partial y_r} \right) \left( \frac{\partial f_i}{\partial y_s} \right) \cdot u(y_r, y_s) \tag{5}$$

Dans cette équation,  $u(y_r)$  représentent les incertitudes types des grandeurs d'entrée, et  $u(y_r, y_s)$  représentent les covariances entre différentes grandeurs d'entrée, si celles-ci sont corrélées entre elles.

Des corrélations peuvent être établies, par exemple, entre différentes masses de gaz parents  $m_A$ ,  $m_B$ , si celles-ci sont déterminées comme les différences entre les résultats de pesées successives. Des corrélations peuvent également être établies entre les fractions molaires  $x_{j,A}$ ,  $x_{k,A}$  de différents constituants dans le même gaz parent, du fait que la somme de ces fractions molaires est égale à 1. Les grandeurs d'entrée primaires peuvent être prises en considération en lieu et place desdites fractions, de manière à éviter ce type de corrélations. Par exemple, dans le cas des masses des gaz parents, ces grandeurs sont les résultats de pesées successives, en commençant par la bouteille vide destinée à contenir le mélange de gaz pour étalonnage (voir annexe informative C). Dans le cas des fractions molaires des constituants de gaz parents, le problème de corrélation peut être résolu en exprimant la fraction molaire du constituant principal comme étant la différence de la somme des fractions molaires de tous les autres constituants par rapport à l'unité (voir 4.3), qui ne sont généralement pas corrélées. Si, de cette manière, les grandeurs de constituants cibles  $x_i$  ont été exprimées en fonction de grandeurs d'entrée non corrélées  $z_1, z_2, \dots, z_p$ , c'est-à-dire

$$x_i = g_i(z_1, z_2, \dots, z_p) \quad (6)$$

les incertitudes combinées  $u(x_i)$  sont simplement données par:

$$u^2(x_i) = \sum_{t=1}^p \left( \frac{\partial g_i}{\partial z_t} \right)^2 \cdot u^2(z_t) \quad (7)$$

ou par:

$$u^2(x_i) = \sum_{t=1}^p [c_t \cdot u(z_t)]^2 \equiv \sum_{t=1}^p u_t^2(x_i) \quad (8)$$

où  $c_t$ , le coefficient de sensibilité, est donné par:

$$c_t \equiv \frac{\partial g_i}{\partial z_t}, u_t(x_i) \equiv |c_t| u(z_t)$$

**5.1.6** L'incertitude globale est donnée par le résultat de ce calcul, combiné aux contributions significatives de toutes les autres sources d'erreur. Des méthodes simples d'évaluation des contributions à l'incertitude fondées sur des estimations des erreurs maximales sont décrites dans l'annexe F.

**NOTE** L'incertitude globale est applicable uniquement aux préparations autonomes de mélanges contenant un seul composé. Toute préparation commune de mélanges contenant plusieurs composés doit tenir compte des covariances dont l'estimation ne relève pas du domaine d'application de la présente Norme internationale.

**5.1.7** L'incertitude type combinée est multipliée par le coefficient d'élargissement,  $k$ , pour obtenir l'incertitude élargie.

**NOTE 1** La valeur du coefficient d'élargissement,  $k$ , se situe généralement entre 2 et 3.

**NOTE 2** Dans l'ISO TC 158, un coefficient d'élargissement de  $k = 2$  a été défini, à moins que des raisons spécifiques ne nécessitent un autre choix.

**NOTE 3** Dans le cas d'une loi de distribution normale, un coefficient d'élargissement de  $k = 2$  correspond à une probabilité d'environ 95 %.

De plus amples détails sur l'estimation des corrections et de l'incertitude de correction sont donnés à titre d'information dans l'annexe F. Un programme informatique d'application des méthodes recommandées pour le calcul de la composition des mélanges de gaz, ainsi que pour l'incertitude associée, est donné pour information dans l'annexe G.