

---

---

**Analyse des gaz — Méthodes comparatives  
pour la détermination et la vérification de la  
composition des mélanges de gaz pour  
étalonnage**

*Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the  
composition of calibration gas mixtures*

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

ISO 6143:2001

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e53387e-fc68-4d87-ab26-2577ba640d25/iso-6143-2001>



**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 6143:2001](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e53387e-fc68-4d87-ab26-2577ba640d25/iso-6143-2001)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e53387e-fc68-4d87-ab26-2577ba640d25/iso-6143-2001>

© 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.ch](mailto:copyright@iso.ch)  
Web [www.iso.ch](http://www.iso.ch)

Imprimé en Suisse

## Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
Introduction.....	v
1 <b>Domaine d'application</b> .....	1
2 <b>Termes et définitions</b> .....	1
3 <b>Symboles et abréviations</b> .....	3
4 <b>Principe</b> .....	4
5 <b>Mode opératoire général</b> .....	6
6 <b>Modes opératoires spéciaux</b> .....	15
7 <b>Rapport d'essai</b> .....	15
<b>Annexe A (normative) Modes opératoires pour l'évaluation des données</b> .....	17
<b>Annexe B (informative) Exemples</b> .....	24
<b>Annexe C (informative) Mise en œuvre informatique des méthodes recommandées</b> .....	32
<b>Bibliographie</b> .....	34

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

[ISO 6143:2001](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e53387e-fc68-4d87-ab26-2577ba640d25/iso-6143-2001)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e53387e-fc68-4d87-ab26-2577ba640d25/iso-6143-2001>

## 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.

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.

La Norme internationale ISO 6143 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*, pour annuler et remplacer la première édition (ISO 6143:1981), dont les méthodes pour la conception et l'évaluation des étalonnages des systèmes analytiques ont été mises à jour, et à laquelle une méthode d'estimation de l'incertitude de la composition des mélanges de gaz d'étalonnage a été ajoutée. Elle annule et remplace aussi l'ISO 6711:1981, pour laquelle des méthodes entièrement nouvelles pour vérifier la composition des gaz d'étalonnage ont été spécifiées, remplaçant ainsi une méthode qui n'est plus utilisée.

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e53387e-fc68-4d87-ab26-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e53387e-fc68-4d87-ab26-3577b640d25/iso-6143-2001)

L'annexe A constitue un élément normatif de la présente Norme internationale. Les annexes B et C sont données uniquement à titre d'information.

## Introduction

Dans l'analyse de gaz, l'étalonnage des systèmes d'analyse, tel qu'il est spécifié dans la première édition de l'ISO 6143, a largement été confiné à la détermination d'une ligne droite jusqu'à l'origine, ou d'un segment de ligne droite, utilisant seulement le nombre minimal de références d'étalonnage (une pour une ligne droite jusqu'à l'origine, deux pour un segment de ligne). L'approche adoptée dans la révision, qui concerne l'étalonnage ainsi que l'évaluation de l'incertitude, va beaucoup plus loin que ce schéma simple en

- incluant des courbes et/ou des fonctions de réponse non linéaires,
- remplaçant l'interpolation par la régression,
- tenant compte de l'incertitude sur les références d'étalonnage,
- incluant la validation des courbes et/ou des fonctions de réponse calculées,
- calculant les incertitudes par la propagation de l'incertitude.

En conséquence de l'adoption de modèles de réponse non linéaires, de techniques de régression évoluées (erreurs dans les deux variables) et de propagation de l'incertitude, les principaux modes opératoires de calcul ne peuvent être exécutés que par un ordinateur utilisant un programme spécifique. Ce programme est disponible (voir l'annexe C). Autrement, des informations suffisantes sont données dans le document pour permettre à l'utilisateur d'élaborer son propre programme.

[ISO 6143:2001](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e53387e-fc68-4d87-ab26-2577ba640d25/iso-6143-2001)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e53387e-fc68-4d87-ab26-2577ba640d25/iso-6143-2001>

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

ISO 6143:2001

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e53387e-fc68-4d87-ab26-2577ba640d25/iso-6143-2001>

# Analyse des gaz — Méthodes comparatives pour la détermination et la vérification de la composition des mélanges de gaz pour étalonnage

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale décrit des méthodes pour

- a) déterminer la composition d'un mélange de gaz pour étalonnage par comparaison avec des mélanges appropriés de gaz de référence,
- b) calculer l'incertitude de la composition d'un mélange de gaz pour étalonnage par rapport à l'incertitude connue de la composition des mélanges de gaz de référence avec lesquels il a été comparé,
- c) contrôler la composition attribuée à un mélange de gaz pour étalonnage par rapport aux mélanges appropriés de gaz de référence,
- d) comparer la composition de plusieurs mélanges de gaz pour étalonnage, par exemple afin de comparer différentes méthodes de préparation de mélange de gaz, ou pour déterminer l'homogénéité parmi des mélanges de gaz de composition proche.

**NOTE** En principe, la méthode décrite dans ce document est également applicable à l'analyse d'échantillons (largement inconnus plutôt que de mélanges de gaz pour étalonnage d'intérêt potentiel (c'est-à-dire mélanges de gaz destinés à être employés comme mélanges de gaz pour étalonnage)). Toutefois, ces applications requièrent une attention particulière et la prise en compte de composantes supplémentaires de l'incertitude, concernant, par exemple, l'effet des différences de matrice entre les gaz de référence utilisés pour l'étalonnage et l'échantillon analysé.

## 2 Termes et définitions

Pour les besoins de la présente Norme internationale, les termes et définitions suivants s'appliquent.

### 2.1

#### **composition**

caractéristique d'un mélange de gaz donnée par le type et le contenu de chaque composant du mélange spécifié (mélange à analyser) et la composition du gaz complémentaire (matrice)

**NOTE** Dans la présente Norme internationale, la teneur du mélange à analyser est spécifiée exclusivement en fraction molaire. Les fractions molaires ont l'avantage d'être parfaitement indépendantes de la pression et de la température du mélange de gaz. Par conséquent, leur utilisation est recommandée. Toutefois, pour des systèmes de mesure spécifiques, d'autres mesures de composition (par exemple, les concentrations massiques) peuvent être plus appropriées. Leur utilisation requiert alors de veiller à la dépendance de la pression et de la température.

### 2.2

#### **méthode comparative**

méthode permettant de déterminer la teneur d'un composant spécifié d'un mélange de gaz (mélange à analyser) en mesurant une réponse instrumentale

**NOTE** Les systèmes de mesure comparatifs requièrent un étalonnage dans lequel la relation entre réponse et teneur du mélange à analyser est établie. Ceci s'obtient en mesurant la réponse à des valeurs connues de la teneur du mélange à analyser fournies par les mélanges de gaz de référence.

**2.3**

**étalonnage**

ensemble d'opérations qui établissent, dans des conditions spécifiées, la relation entre des valeurs de grandeurs indiquées par un appareil ou un système de mesure, ou des valeurs représentées par une mesure matérialisée ou un matériau de référence, et les valeurs correspondantes réalisées par des étalons

[VIM]

**2.4**

**fonction de réponse**

relation fonctionnelle entre la réponse instrumentale et la teneur du mélange à analyser

NOTE 1 La fonction de réponse peut être exprimée de deux façons différentes, comme une fonction d'étalonnage ou comme une fonction d'analyse, selon le choix de la variable dépendante et indépendante.

NOTE 2 La fonction de réponse est conceptuelle et ne peut être déterminée de façon exacte. Elle est déterminée de façon approximative par étalonnage.

**2.4.1**

**fonction d'étalonnage**

La réponse instrumentale est exprimée en fonction de la teneur du mélange à analyser

**2.4.2**

**fonction d'analyse**

La teneur du mélange à analyser est exprimée en fonction de la réponse instrumentale

**2.5**

**incertitude de mesure**

paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui peuvent raisonnablement être attribuées au mesurande

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

[ISO 6143:2001](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e53387e-fc68-4d87-ab26-2577ba640d25/iso-6143-2001)

[GUM]

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0e53387e-fc68-4d87-ab26-2577ba640d25/iso-6143-2001>

NOTE En accord avec le GUM, dans la présente Norme internationale, l'incertitude de la composition d'un mélange de gaz s'exprime en incertitude-type, à savoir en un écart-type unique.

**2.6**

**traçabilité**

propriété du résultat d'un mesurage ou de la valeur attribuée à un étalon, telle qu'il puisse être relié aux références déterminées, généralement des étalons nationaux ou internationaux, par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons ayant toutes des incertitudes déterminées

[VIM]

**2.7**

**étalon**

mesure matérialisée, appareil de mesure, matériau de référence ou système de mesure destiné à définir, réaliser, conserver ou reproduire une unité ou une ou plusieurs valeurs d'une grandeur pour servir de référence

[VIM]

**2.8**

**étalon de référence**

étalon, en général de la plus haute qualité métrologique disponible en un lieu donné ou dans une organisation donnée, dont dérivent les mesurages qui y sont faits

[VIM]



**2.9****étalon de travail**

étalon qui est utilisé couramment pour étalonner ou contrôler des mesures matérialisées, des appareils de mesure ou des matériaux de référence

[VIM]

NOTE Un étalon de travail est habituellement étalonné par rapport à un étalon de référence.

**2.10****matériau de référence**

matériau ou substance dont une ou plusieurs des valeur(s) de la (des) propriété(s) est (sont) suffisamment homogène(s) et bien établie(s) pour permettre de l'utiliser pour l'étalonnage d'un appareil, l'évaluation d'une méthode de mesure ou l'attribution de valeurs aux matériaux

[Guide ISO 30]

**2.11****mélange de gaz pour étalonnage**

mélange de gaz dont la composition est suffisamment bien établie et stable pour servir d'étalon de travail d'une composition

**2.12****mélange de gaz de référence**

mélange de gaz dont la composition est suffisamment bien établie et stable pour servir d'étalon de référence d'une composition

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

**3 Symboles et abréviations**

$a_j$	paramètres de la fonction d'étalonnage $F$ ( $j = 0, 1, \dots, N$ )
$b_j$	paramètres de la fonction d'analyse $G$ ( $j = 0, 1, \dots, N$ )
$D$	matrice de sensibilité
$F$	fonction d'étalonnage, $y = F(x)$ , pour le mélange à analyser spécifié
$G$	fonction d'analyse, $x = G(y)$ , pour le mélange à analyser spécifié
$k$	facteur de couverture
$L$	limite de détection
$M_{\text{cal}}$	(échantillon de) mélange de gaz pour étalonnage
$M_{\text{ref}}$	(échantillon de) mélange de gaz de référence
$Q$	matrice de transformation
$S$	somme des écarts pondérés au carré
$S_{\text{res}}$	somme résiduelle des écarts pondérés au carré
$t$	facteur de Student
$U(q)$	incertitude dilatée d'une quantité estimée $q$ , $U(q) = ku(q)$

$u(q)$	incertitude d'une quantité estimée $q$ , exprimée en écart-type (incertitude-type)
$u(p, q)$	covariance de deux grandeurs estimées $p$ et $q$
$u^2(q)$	variance d'une grandeur estimée $q$
$V$	matrice de variance/covariance
$W$	demi-largeur d'un intervalle de confiance
$x$	fraction molaire du mélange à analyser spécifié
$(x_i, y_i)$	points d'étalonnage ( $i = 1, 2, \dots, n$ )
$(\hat{x}_i, \hat{y}_i)$	points d'étalonnage ajustés ( $i = 1, 2, \dots, n$ )
$y$	réponse instrumentale du mélange à analyser spécifié
$Z$	point de pourcentage normal de répartition
$\delta$	exactitude analytique relative
$\gamma$	facteur de dilution
$\Gamma$	mesure de l'ajustement

ITeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

#### 4 Principe

ISO 6143:2001

La composition d'un mélange de gaz est déterminée par la détermination séparée de la fraction molaire de chaque mélange à analyser spécifié. Par conséquent, le mode opératoire permettant de déterminer la fraction molaire d'un seul mélange à analyser est décrit. Il convient que l'utilisateur prenne en compte d'éventuelles interférences d'autres composants sur le mesurage du mélange à analyser en question. Toutefois, ce sujet n'est pas traité dans la présente Norme internationale.

La présente Norme internationale s'applique également en cas d'utilisation d'autres mesures de composition que la fraction molaire. Toutefois, il est recommandé d'exprimer le résultat final en fractions molaires.

Le mode opératoire général pour la détermination de la fraction molaire  $x$  d'un mélange à analyser spécifié dans un échantillon de mélange de gaz pour étalonnage, ou dans une série d'échantillons de ce type, s'effectue en une suite d'étapes résumées ci-dessous.

- Spécifier l'étendue analytique concernée, à savoir l'étendue des fractions molaires  $x$  à déterminer, et le niveau d'incertitude acceptable (voir 5.1, étape A).
- Spécifier la méthode analytique et le système de mesure à utiliser (voir 5.1, étape B).
- Examiner les informations disponibles sur les caractéristiques de la réponse appropriée du système de mesure (par exemple, la linéarité et la sensibilité), en faisant attention à d'éventuelles interférences. Si nécessaire, réaliser une évaluation de performance pour vérifier l'aptitude à l'emploi du système. Spécifier le type de fonction mathématique à prendre en compte pour la description de la réponse dans l'étendue spécifiée (voir 5.1, étape C).
- Concevoir une expérience d'étalonnage dans laquelle les paramètres expérimentaux concernés sont spécifiés, par exemple les paramètres suivants:
  - étendue d'étalonnage (devant inclure l'étendue analytique),

- 2) composition, y compris l'incertitude, des mélanges de gaz de référence pour étalonnage,
  - 3) paramètres de la méthode analytique,
  - 4) conditions de mesurage, le cas échéant,
  - 5) nombre et séquence des mesurages d'étalonnage. (voir 5.1, étapes D, E, F).
- e) Réaliser l'expérience d'étalonnage, à savoir mesurer la réponse,  $y$ , pour les échantillons des mélanges de gaz de référence choisis, et estimer l'incertitude  $u(y)$  de ces valeurs de réponse (voir 5.1, étape G).
  - f) Calculer la fonction d'analyse,  $x = G(y)$ , à partir des données d'étalonnage, en utilisant l'analyse de régression (voir 5.1, étape H).
  - g) Examiner si la fonction d'analyse calculée concorde avec les données d'étalonnage à l'intérieur des incertitudes concernées. Si le résultat est acceptable, passer à l'étape h). Sinon, revoir la conception d'étalonnage (voir 5.2.1).
  - h) Pour les étendues concernées de réponses et de teneurs du mélange à analyser, déterminer le niveau d'incertitude des résultats prospectifs basés sur la fonction d'analyse. Si le résultat est acceptable, passer à l'étape i). Sinon, revoir la conception d'étalonnage (voir 5.2.2).
  - i) Préalablement à l'analyse d'un échantillon de gaz pour étalonnage d'intérêt potentiel, effectuer un essai de dérive pour s'assurer que la fonction d'analyse est encore valide pour la tâche analytique spécifiée (voir 5.2.3). Si le résultat est acceptable, passer à l'étape j). Sinon, le système de mesure doit être ré-étalonné.

Si le gaz pour étalonnage d'intérêt potentiel contient d'autres composants que les mélanges de gaz de référence utilisés pour l'étalonnage, l'applicabilité de la fonction d'analyse doit être validée à l'aide d'au moins un mélange de gaz de référence supplémentaire de composition appropriée (voir 5.2.4).

NOTE Il n'est pas nécessaire d'effectuer un essai de dérive conjointement à chaque analyse d'un échantillon de gaz pour étalonnage. Il convient que la fréquence soit basée sur l'expérience concernant la stabilité du système de mesure.

De même, il convient que la composition de mélanges de gaz de référence supplémentaires utilisés pour la validation soit basée sur l'expérience concernant les sensibilités croisées du système de mesure.

- j) Déterminer comme suit la composition du gaz pour étalonnage d'intérêt potentiel:
  - 1) mesurer la réponse  $y$ ,
  - 2) déterminer l'incertitude  $u(y)$  de la réponse  $y$ ,
  - 3) calculer la fraction molaire  $x = G(y)$ , à l'aide de la fonction d'analyse déterminée à l'étape f),
  - 4) calculer l'incertitude  $u(x)$  de la fraction molaire  $x$ , à l'aide des résultats obtenus à l'étape h) (voir 5.3).
- k) Consigner le résultat de l'analyse complète (voir article 7).

En plus de la détermination de la composition d'un mélange de gaz pour étalonnage (d'intérêt potentiel), le mode opératoire général peut être employé pour contrôler une composition préétablie. À cette fin, le mélange considéré est analysé en employant le mode opératoire décrit ci-dessus, et la composition obtenue est comparée à la composition préétablie. L'article 6 spécifie un mode opératoire où la différence, pour chaque mélange à analyser concerné, entre la teneur obtenue par l'analyse de confirmation et la teneur préétablie, est examinée par rapport à l'incertitude sur cette différence pour un départ significatif à partir de zéro.

Le mode opératoire général peut aussi être employé pour examiner la consistance mutuelle de données de composition préétablies pour une série de mélanges de gaz pour étalonnage ou de mélanges de gaz de référence. L'article 6 spécifie un mode opératoire où, pour chaque mélange à analyser concerné, les réponses mesurées et

les teneurs en mélange à analyser préétablies de tous les gaz pour étalonnage considérés sont examinées en matière de compatibilité avec le comportement de réponse connu du système de mesure.

## 5 Mode opératoire général

### 5.1 Détermination de la fonction d'analyse

Pour un mélange à analyser spécifié et un système de mesure spécifié, y compris les conditions de fonctionnement applicables, la fonction d'étalonnage,  $y = F(x)$ , est une fonction mathématique exprimant de façon approximative les réponses mesurées  $y_1, y_2, \dots, y_n$  en relation avec la teneur connue du mélange à analyser  $x_1, x_2, \dots, x_n$  des mélanges appropriés de gaz de référence. À l'inverse, la fonction d'analyse,  $x = G(y)$ , exprime de façon approximative la teneur du mélange à analyser connu  $x_1, x_2, \dots, x_n$  en relation avec les réponses mesurées correspondantes  $y_1, y_2, \dots, y_n$ . La fonction d'analyse est requise pour calculer la teneur d'un mélange à analyser inconnu  $x$  de mélanges de gaz pour étalonnage à partir des réponses mesurées  $y$ .

La fonction d'analyse peut être déterminée directement, ou indirectement par la détermination de la fonction d'étalonnage et l'inversion ultérieure. Il est recommandé de faire une détermination directe de la fonction d'analyse. Par conséquent, seul ce mode opératoire est spécifié dans le corps de la présente Norme internationale. Dans des applications particulières, toutefois, la détermination indirecte via la fonction d'étalonnage peut être avantageuse. Pour de telles applications, une brève description du mode opératoire est donnée en A.5.

La description suivante, en termes d'une série d'étapes, de l'expérience d'étalonnage et de son évaluation, reprend et élabore le résumé donné dans l'article 4.

- iTeh STANDARD PREVIEW**  
(standards.iteh.ai)
- a) **Étape A:** Spécifier l'étendue analytique, c'est-à-dire l'étendue de la teneur du mélange à analyser  $x$  dans les mélanges de gaz pour étalonnage concernés, et le niveau acceptable d'incertitude des résultats analytiques.
- b) **Étape B:** Spécifier le système de mesure à utiliser et les conditions de fonctionnement, par exemple la pression, la température et le flux de l'échantillon.
- c) **Étape C:** Spécifier le type de fonction mathématique à prendre en compte pour la fonction d'analyse,  $x = G(y)$ . Sélectionner la fonction parmi les suivantes:

- |                                 |                                    |
|---------------------------------|------------------------------------|
| 1) fonctions linéaires          | $x = b_0 + b_1y$                   |
| 2) polynômes de second ordre    | $x = b_0 + b_1y + b_2y^2$          |
| 3) polynômes de troisième ordre | $x = b_0 + b_1y + b_2y^2 + b_3y^3$ |
| 4) fonctions puissance          | $x = b_0 + b_1y^{b_2}$             |
| 5) fonctions exponentielles     | $x = b_0 + b_1e^{b_2y}$            |

Les paramètres  $b_j$  de la fonction d'analyse sont déterminés par l'analyse de régression à partir de l'ensemble des données d'étalonnage, à savoir les données de réponse recueillies lors de l'expérience d'étalonnage et les données de la composition prises dans la spécification des gaz de référence utilisés pour l'étalonnage.

Le type de fonction mathématique est choisi selon les caractéristiques de réponse du système de mesure, qui peuvent être linéaires ou non linéaires. Bien que la méthode décrite dans la présente Norme internationale soit, en principe, entièrement générale, il est recommandé de limiter son utilisation à des courbes de réponses linéaires, et aux courbes de réponses non linéaires qui s'écartent modérément d'une ligne droite.

**NOTE** Dans la présente Norme internationale, seul un nombre limité de types de fonction est envisagé de façon explicite. Toutefois, les modes opératoires s'appliquent également à d'autres types de fonction, par exemple, les inverses algébriques des types de fonction spécifiés ci-dessus, dans la mesure où cela est possible.

- d) **Étape D:** Spécifier le nombre  $n$  de points d'étalonnage  $(x_i, y_i)$  requis, selon le type de fonction mathématique à utiliser pour la fonction d'analyse.

Le nombre minimal recommandé de points d'étalonnage pour les différents types de fonctions considérées est

- 6) 3 pour une fonction linéaire,
- 7) 5 pour un polynôme de second ordre,
- 8) 7 pour un polynôme de troisième ordre,
- 9) 5 pour une fonction puissance,
- 10) 5 pour une fonction exponentielle.

Le nombre recommandé de points d'étalonnage est supérieur au nombre de paramètres indéterminés de la fonction d'analyse parce qu'il est également nécessaire de valider la fonction choisie. Si les expériences d'étalonnage n'étaient fondées que sur le nombre minimal de points d'étalonnage, il serait nécessaire de valider la fonction d'analyse en utilisant des mélanges de gaz de référence supplémentaires. Au lieu de cela, il est plus avantageux d'intégrer des «points de référence» supplémentaires dans l'ensemble des points d'étalonnage pour réduire l'incertitude sur l'étalonnage des paramètres estimés.

Pour la majorité des méthodes de comparaison, un «gaz de zéro» approprié fournira un point d'étalonnage valide.

- e) **Étape E:** Sélectionner les mélanges de gaz de référence  $M_{\text{ref},1}, M_{\text{ref},2}, \dots, M_{\text{ref},n}$  de façon que leurs teneurs en mélange à analyser  $x_1, x_2, \dots, x_n$  recouvrent une étendue d'étalonnage appropriée, c'est-à-dire espacées de façon approximativement uniforme, avec une valeur au-dessous de la limite inférieure et une valeur au-dessus de la limite supérieure de l'étendue analytique.

ISO 6143:2001

Les teneurs en mélange à analyser doivent être déterminées de façon indépendante dans la plus grande mesure du possible. Une série de dilution ne peut être utilisée que dans les conditions spécifiées en 5.4.2.

Si des interférences entre composants du mélange ne peuvent être exclues de façon sûre, il peut être nécessaire d'utiliser des gaz de référence de composition similaire à celle des gaz d'étalonnage concernés, pour ce qui concerne les composants critiques. Dans tous les cas, il est recommandé d'utiliser des mélanges de gaz de référence ayant le même gaz complémentaire.

Les conceptions d'étalonnage utilisant des teneurs de mélange à analyser également espacées ne constituent pas le meilleur choix pour les cas de réponse fortement non linéaire. Elles sont toutefois bien adaptées aux réponses linéaires et modérément non linéaires, comme envisagées dans la présente Norme internationale [voir c), étape C].

- f) **Étape F:** Établir les incertitudes-types  $u(x_1), u(x_2), \dots, u(x_n)$  des teneurs du mélange à analyser  $x_1, x_2, \dots, x_n$ .

Pour des mélanges de gaz de référence préparés ou analysés selon des méthodes récemment normalisées, l'incertitude-type pour la teneur de chaque composant spécifié sera contenue dans le certificat de composition du mélange.

Pour les mélanges de gaz de référence avec d'autres spécifications d'incertitude, par exemple en termes de limites de tolérance, ces données doivent être converties en incertitudes-types. Si  $x_{\text{min}}$  et  $x_{\text{max}}$  sont les limites de tolérance inférieure et supérieure de la teneur du mélange à analyser, et si toutes les valeurs à l'intérieur de cette étendue sont également vraisemblables en tant que valeurs vraies d'intérêt potentiel, les données recommandées pour l'utilisation de la teneur du mélange à analyser et son incertitude-type sont l'écart moyen et l'écart-type d'une distribution rectangulaire entre les limites de tolérance suivantes:

$$x = \frac{x_{\text{max}} + x_{\text{min}}}{2}, \quad u(x) = \frac{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}}{\sqrt{12}}$$