
**Gaz naturel — Détermination de la
composition avec une incertitude définie
par chromatographie en phase
gazeuse —**

Partie 2:

**Caractéristiques du système de
mesurage et statistiques pour le
traitement des données**

ISO 6974-2:2001

<https://standards.iteh.ai/> *Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty
by gas chromatography*

*Part 2: Measuring-system characteristics and statistics for processing
of data*



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 6974-2:2001

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2dd29932-538b-4aca-a70b-10bde97737e9/iso-6974-2-2001>

© 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.org
Web www.iso.org

Version française parue en 2004

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Symboles et indices	2
4.1 Symboles	2
4.2 Indices	3
5 Procédure	4
5.1 Étape 1: détermination des fonctions de réponse optimales	4
5.2 Étape 2: sélection des fonctions de réponse à utiliser en pratique	8
5.3 Étape 3: étalonnage de routine avec un mélange gazeux de référence de travail	10
5.4 Étape 4: calcul de la fraction molaire non normalisée des constituants	10
5.5 Étape 5: calcul de l'écart-type des constituants non normalisés	11
5.6 Étape 6: calcul des fractions molaires des constituants normalisés	13
5.7 Étape 7: calcul de l'écart-type des constituants normalisés	13
5.8 Étape 8: calcul de l'incertitude et de la répétabilité des résultats	14
5.9 Relation entre l'ISO 6974-2 et l'ISO 6976	14
Annexe A (informative) Valeurs critiques de t	15
Annexe B (informative) Exemple	16
Annexe C (informative) Facteurs de réponse relatifs (K)	24
Bibliographie	25

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 partie de l'ISO 6974 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 6974-2 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 193, *Gaz naturel*, sous-comité SC 1, *Analyse du gaz naturel*.

Cette partie ainsi que les cinq autres parties de l'ISO 6974 annulent et remplacent l'ISO 6974:1984 qui ne spécifiait qu'une seule méthode.

ISO 6974-2:2001

L'ISO 6974 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse*:

- *Partie 1: Lignes directrices pour l'analyse sur mesure*
- *Partie 2: Caractéristiques du système de mesurage et statistiques pour le traitement des données*
- *Partie 3: Détermination de l'hydrogène, de l'hélium, de l'oxygène, de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures jusqu'à C₈ à l'aide de deux colonnes remplies*
- *Partie 4: Détermination de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures C₁ à C₅ et C₆₊ pour un système de mesurage en laboratoire et en continu employant deux colonnes*
- *Partie 5: Détermination de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures C₁ à C₅ et C₆₊ pour l'application de processus en laboratoire et en continu employant trois colonnes*
- *Partie 6: Détermination de l'hydrogène, de l'hélium, de l'oxygène, de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures C₁ à C₈ en utilisant trois colonnes capillaires*

Les annexes A, B et C de la présente partie de l'ISO 6974 sont données uniquement à titre d'information.

Introduction

La présente partie de l'ISO 6974 décrit le traitement des données pour l'analyse «sur mesure» du gaz naturel.

La présente partie doit être utilisée conjointement avec la Partie 1 de l'ISO 6974 qui donne les lignes directrices pour l'analyse «sur mesure».

Toutes les méthodes d'analyse, que ce soit l'une de celles indiquées dans la Partie 3 et dans les parties suivantes de l'ISO 6974 ou toute autre méthode choisie, ne peuvent s'appliquer que conjointement avec les Parties 1 et 2 de l'ISO 6974.

Le calcul de la composition du gaz utilisant des courbes de réponse, un mélange gazeux de référence de travail et des facteurs de réponse relatifs est décrit dans la Partie 1 de l'ISO 6974 alors que l'élaboration de ces formules est décrite dans la présente partie de l'ISO 6974.

Le mélange gazeux de référence de travail et l'échantillon de gaz sont analysés avec le même système d'analyse dans des conditions identiques. Les constituants non mesurés par cette méthode influenceront l'exactitude de la méthode et il convient donc qu'ils soient connus.

Si aucun mélange gazeux de référence de travail n'est utilisé pour l'étalonnage de routine du système d'analyse, un certain nombre d'équations données dans la présente partie de l'ISO 6974 changeront. Ces changements sont indiqués pour chacune de ces équations.

Une fois que les gammes de travail des constituants ont été définies, une évaluation est effectuée pour déterminer si les constituants doivent être considérés comme

- des constituants ou des groupes de constituants principaux devant être analysés par mesurage direct (constituants mesurés directement);
- des constituants ou des groupes de constituants devant être analysés par mesurage indirect, en tant que fonction d'un constituant de référence différent présent dans le gaz d'étalonnage (constituants mesurés indirectement);
- des constituants qui ne sont pas mesurés et dont la fraction molaire peut être supposée constante (constituants non mesurés).

La somme des fractions molaires des constituants principaux, des constituants indirects et des constituants constants est égale à un.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6974-2:2001

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2dd29932-538b-4aca-a70b-10bde97737e9/iso-6974-2-2001>

Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse —

Partie 2:

Caractéristiques du système de mesurage et statistiques pour le traitement des données

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 6974 décrit le traitement des données pour l'analyse sur mesure du gaz naturel. Elle comprend la détermination des caractéristiques du système de mesurage et de l'approche statistique pour le traitement des données et le calcul des erreurs, avec pour objectif la définition de l'incertitude des fractions molaires du constituant mesuré.

La présente partie de l'ISO 6974 n'est applicable que conjointement avec la Partie 1 de l'ISO 6974.

2 Références normatives

Les documents normatifs suivants contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui y est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 6974. 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 partie de l'ISO 6974 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 6974-1, *Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse — Partie 1: Lignes directrices pour l'analyse sur mesure*

ISO 6976, *Gaz naturel — Calcul du pouvoir calorifique, de la masse volumique, de la densité relative et de l'indice de Wobbe à partir de la composition*

3 Termes et définitions

Pour les besoins de la présente partie de l'ISO 6974, les termes et définitions suivants s'appliquent.

3.1

réponse

signal de sortie généré par le système de mesurage correspondant à un constituant mesuré sous la forme d'une aire ou d'une hauteur de pic

NOTE La réponse est exprimée en nombre d'impulsions.

3.2

incertitude

estimation d'un résultat de mesurage caractérisant l'étendue de valeurs dans laquelle est présumée se trouver la valeur vraie de ce résultat

NOTE L'incertitude de mesure comprend en général de nombreux constituants. Certains peuvent être estimés en se fondant sur la distribution statistique des résultats d'une série de mesurages et peuvent être caractérisés par l'écart-type expérimental. L'estimation des autres constituants ne peut être fondée que sur l'expérience ou sur d'autres informations.

3.3
mélange gazeux de référence certifié
(CRM)

mélange utilisé pour déterminer les courbes de réponse du système de mesurage

NOTE Les mélanges gazeux de référence certifiés peuvent être préparés selon une méthode gravimétrique conformément à l'ISO 6142 ^[1] ou à l'ISO 13275 ^[2] ou certifiés et validés par comparaison aux mélanges de gaz étalons primaires de composition proche, conformément à l'ISO 6143 ^[3] (voir ISO 14111 ^[4]).

3.4
mélange gazeux de référence de travail
(WRM)

mélange utilisé comme étalon de travail pour l'étalonnage de routine du système de mesurage

NOTE Les mélanges gazeux de référence de travail peuvent être préparés par une méthode gravimétrique conformément à l'ISO 6142 ^[1] ou certifiés et validés par comparaison aux mélanges gazeux de référence certifiés de composition proche, conformément à l'ISO 6143 ^[3].

3.5
mesurage direct

mesurage où les différents constituants et/ou groupes de constituants sont déterminés par comparaison à des constituants identiques du mélange gazeux de référence de travail

3.6
mesurage indirect

mesurage où les différents constituants et/ou groupes de constituants qui sont eux-mêmes absents du mélange gazeux de référence de travail sont déterminés au moyen de facteurs de réponse relatifs à un constituant de référence du mélange gazeux de référence de travail

STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

ISO 6974-2:2001
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sis/2dd29932-538b-4aca-a70b-10bde97737e9/iso-6974-2-2001>

4 Symboles et indices

4.1 Symboles

a_i, b_i, c_i, d_i	coefficients polynomiaux du constituant i
a_{mc}, b_{mc} , etc.	coefficients polynomiaux des constituants ou groupes de constituants devant être analysés par mesurage direct en tant que fonction de constituants ou groupes de constituants identiques dans le gaz d'étalonnage
h_s	nombre de répétitions de l'échantillon
h_{wrm}	nombre de répétitions du mélange gazeux de référence de travail
K	facteur de réponse relatif par rapport au constituant de référence
m	ordre de la fonction de réponse ajustée
n	nombre total d'analyses utilisées dans la régression
q	nombre de constituants directs plus nombre de constituants indirects
R	réponse de l'instrument exprimée sous forme de données brutes, par exemple: nombre d'aires ou hauteur de pic
R_f	facteur de réponse (basé sur un étalonnage en un point)

s_{MSE}	carré moyen résiduel (MSE)
s_{MSR}	carré moyen dû à la régression (MSR)
s_{SSE}^2	somme résiduelle des carrés (SSE)
s_{SSR}^2	somme des carrés dus à la régression (SSR)
$s(\hat{x})$	écart-type de la valeur prédite
$s(x)$	écart-type d'une fraction molaire normalisée
$s(x^*)$	écart-type d'une fraction molaire non normalisée
$s(x_{\text{c, WRC}})$	écart-type d'une fraction molaire du mélange gazeux de référence de travail (d'après le certificat de ce mélange)
$s(R)$	écart-type des réponses à un niveau de fraction molaire
T_i	différence dans la pente entre la tangente de la fonction de réponse optimale dans $R_{\text{wr},i}$ et la droite d'étalonnage basée sur une méthode d'étalonnage en un point du mélange gazeux de référence de travail uniquement
t	variable réduite de la distribution de t
$x_{\text{c, wrm}}$	fraction molaire du mélange gazeux de référence de travail (indiquée sur le certificat)
\hat{x}	valeur prédite de la fraction molaire selon une fonction de réponse
x^*	fraction molaire non normalisée
x	fraction molaire normalisée
$x_{\text{L, wr}}$	la fraction molaire la moins élevée de la gamme de travail
$x_{\text{U, wr}}$	la fraction molaire la plus élevée de la gamme de travail
ν	nombre de degrés de liberté

4.2 Indices

c	certifié
i	constituant i
j	niveau de fraction molaire j
h	nombre de répétitions h
L	le moins élevé
mc	constituants principaux ou groupes de constituants à analyser en utilisant le mesurage direct comme fonction de constituants ou de groupes identiques dans le gaz d'étalonnage
MSE	carré moyen résiduel
MSR	carré moyen dû à la régression

oc	autres constituants qui ne sont pas mesurés et/ou qui peuvent être considérés comme présents avec une fraction molaire constante
rf	constituants ou groupes de constituants à analyser en utilisant le mesurage indirect comme une fonction d'un constituant de référence différent dans le gaz d'étalonnage
ref	constituant de référence
SSE	somme résiduelle des carrés
SSR	somme des carrés dus à la régression
s	échantillon
U	le plus élevé (limite supérieure)
wr	gamme de travail
wrm	mélange gazeux de référence de travail

5 Procédure

5.1 Étape 1: détermination des fonctions de réponse optimales

5.1.1 Remarques générales

Les fonctions de réponse du détecteur sont déterminées à l'aide de mélanges gazeux de référence certifiés (CRM).

Pour chacun des constituants directs, sélectionner la fonction de réponse optimale du détecteur indiquant la meilleure relation entre le signal de réponse et la quantité du constituant dans le mélange gazeux de référence certifié. Procéder à cette étape dans les cas suivants:

- première installation du système par le fournisseur;
- remise en route après un entretien du système;
- remise en route après le remplacement d'une pièce principale du système, par exemple: vanne d'injection, colonne, détecteur;
- remise en route après l'échec d'une vérification de routine du système en utilisant un (des) gaz d'essai.

NOTE Il peut être nécessaire de déterminer le meilleur ajustement des courbes statistiques des résultats. Bien que des courbes quadratiques et cubiques puissent donner un meilleur ajustement des données, cela peut ne pas être faisable pour une série de gaz. Il est plus important d'obtenir des résultats cohérents pour les différents gaz. En pratique, cette cohérence peut souvent être obtenue en traçant simplement les courbes: réponse relative (= réponse absolue / fraction molaire) en fonction de la fraction molaire.

5.1.2 Sélection de gaz de référence

Pour définir les fonctions de réponse, différents niveaux de fraction molaire des constituants directs sont analysés. Le nombre de niveaux nécessaire dépend de l'ordre de la courbe de réponse à ajuster. Le nombre minimum de niveaux nécessaire est le même que le nombre de coefficients polynomiaux (voir ci-dessous) de l'équation à ajuster. Cependant, il est recommandé d'utiliser quelques niveaux de fraction molaire de plus que nécessaire. Dans la plupart des cas, l'ordre de la courbe de réponse n'est pas connu à l'avance, mais si le nombre de points de données augmente, la courbe de réponse est moins influencée par l'erreur de mesure. Par conséquent, sept niveaux au minimum sont recommandés bien qu'un nombre différent de niveaux de fraction molaire puisse être suffisant pour obtenir un bon ajustement de la courbe.

Sélectionner les niveaux de manière à les répartir uniformément sur la gamme de travail spécifiée de chaque constituant et à couvrir une gamme légèrement plus étendue que la gamme de fractions molaires prévue. Cela peut se faire en utilisant une série de mélanges de plusieurs constituants, chacun contenant différentes fractions molaires de tous les constituants directs.

NOTE 1 Les constituants peuvent éventuellement être testés en tant que mélanges binaires dans du méthane. Ceci allongerait toutefois considérablement le processus d'essai car une série séparée de bouteilles serait nécessaire pour chaque constituant non méthane.

NOTE 2 Il est évident qu'il n'est pas possible de réaliser un mélange avec chaque constituant au plus haut niveau requis ou au plus bas, car la plupart des mélanges gazeux de référence à plusieurs constituants auront des compositions relativement différentes des gaz naturels normaux. Cela ne posera pas de problème dans la mesure où il est démontré que les mélanges restent stables pendant le stockage et l'utilisation.

NOTE 3 Avant d'utiliser un mélange gazeux de référence de travail, il est nécessaire de prouver qu'il n'y a pas de contradiction entre l'étalonnage multipoints, réalisé par les mélanges gazeux de référence certifiés, et les valeurs de fraction molaire du mélange gazeux de référence de travail.

5.1.3 Procédure de mesurage

Analyser chaque mélange gazeux de référence certifié contenant les constituants directs, au moins deux fois (de préférence entre cinq et dix fois), en utilisant le chromatographe en phase gazeuse. Mettre en tableau les données pour les réponses individuelles R_{ijh} de chaque constituant i à chaque fraction molaire j et pour chaque répétition h . Auparavant, vérifier que les données ne comportent pas de valeurs aberrantes. Vérifier les résultats de chaque groupe par constituant et par niveau à partir d'un seul intervalle d'étalonnage pour voir s'ils ne comportent pas de valeurs aberrantes ou de valeurs isolées, en utilisant le test de Grubbs ou un autre test approprié de recherche de valeurs aberrantes. Refuser les valeurs aberrantes éventuellement déterminées.

NOTE Dans n'importe quelle série de données, on peut trouver des résultats individuels qui ne sont pas cohérents avec les autres données de la série. Ces résultats sont considérés comme des valeurs aberrantes ou des valeurs isolées et doivent être éliminés de la série de données dans les conditions qui conviennent. Les causes possibles des valeurs aberrantes peuvent être identifiées, par exemple des erreurs de transcription ou des résidus du mélange gazeux de référence certifié précédent qui n'a pas été complètement purgé du système avant l'enregistrement des résultats du nouveau mélange gazeux de référence certifié.

5.1.4 Sélection de la fonction de réponse

5.1.4.1 Introduction

La fonction de réponse doit être sélectionnée à partir des fonctions polynomiales suivantes. Si une fonction plus complexe est nécessaire, ceci signifie que la méthode n'est pas adaptée à l'application.

$$x_i = (a_i +)b_i R_i \quad \text{premier ordre} \quad (1)$$

$$x_i = (a_i +)b_i R_i + c_i R_i^2 \quad \text{deuxième ordre} \quad (2)$$

$$x_i = (a_i +)b_i R_i + c_i R_i^2 + d_i R_i^3 \quad \text{troisième ordre} \quad (3)$$

Le terme a_i (ordonnée à l'origine) est placé entre parenthèses parce que l'ordonnée à l'origine est testée indépendamment de l'ordre du modèle, donc chacune des fonctions de réponse listées ci-dessus peut apparaître sans le terme d'ordonnée à l'origine.

Choisir la fonction de réponse en ayant à l'esprit les hypothèses suivantes:

- la réponse la plus probable est une droite passant par l'origine;
- le passage par l'origine, n'impliquant aucune réponse à un constituant en son absence, est probable pour la plupart des constituants;

- la courbure de la fonction de réponse peut être décrite par un terme de deuxième ordre, éventuellement par un terme de troisième ordre;
- il est improbable qu'un terme d'ordre supérieur ait une plus grande signification qu'un terme d'ordre inférieur dans la même équation;
- à l'intérieur de la gamme de travail, la présence d'un maximum ou d'un minimum sur le graphique des fractions molaires calculées en fonction de la réponse n'est pas acceptable.

5.1.4.2 Analyse par régression

Pour les données obtenues en 5.1.3, procéder à une analyse de régression en utilisant un programme informatique capable de

- réaliser une régression par la méthode des moindres carrés des fractions molaires du constituant, x_i , comme étant la variable dépendante, fonction des réponses individuelles, R_{ijh} , en tant que variable indépendante;
- réaliser une régression par la méthode des moindres carrés de x_i en tant que fonction de R_{ijh} et de R_{ijh}^2 ;
- réaliser une régression par la méthode des moindres carrés de x_i en tant que fonction de R_{ijh} , de R_{ijh}^2 et de R_{ijh}^3 ;
- produire le résultat de chacune des fonctions de réponse ajustées
 - de l'intervalle de confiance pour chaque coefficient;
 - de la somme des carrés dus à la régression (SSR), s_{SSR}^2 ;
 - de la somme résiduelle des carrés (SSE), s_{SSE}^2 ;
 - du carré moyen dû à la régression (MSR), s_{MSR} ;
 - du carré moyen résiduel (MSE), s_{MSE} ;
 - du nombre de degrés de liberté (ν) associés à s_{MSR} et à s_{MSE} ;
 - des valeurs prédites de la fraction molaire des constituants (\hat{x}_i);
 - des écarts-types des valeurs prédites $[s(\hat{x}_i)]$.

5.1.4.3 Calculs

Calculer la signification de chacune des fonctions de réponse pour chacun des constituants, en appliquant la procédure suivante (voir référence [5] de la bibliographie).

Calculer la valeur de t (les valeurs critiques de t sont données dans le Tableau A.1 de l'annexe A) pour la régression de premier ordre $t(1)$, se rapportant à b_i , tel que

$$t(1) = \sqrt{\frac{s_{SSR}^2(1)}{s_{MSE}(1)}} \quad (4)$$