
**Gaz naturel — Détermination de la
composition et de l'incertitude associée
par chromatographie en phase gazeuse —
Partie 2:
Calculs d'incertitude**

*Natural gas — Determination of composition and associated uncertainty
by gas chromatography — Part 2: Uncertainty calculations*
(standards.iteh.ai)

[ISO 6974-2:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6f94966a-0c3e-4e81-b7cb-31422260e749/iso-6974-2-2012)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6f94966a-0c3e-4e81-b7cb-31422260e749/iso-6974-2-2012>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6974-2:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6f94966a-0c3e-4e81-b7cb-31422260e749/iso-6974-2-2012>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2012

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

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	1
4.1 Symboles	1
4.2 Indices	2
5 Calcul de l'incertitude	2
5.1 Considérations générales	2
5.2 Principes	4
5.3 Étape 9 — Calcul de l'incertitude des fractions molaires	5
5.4 Étape 10 — Calcul de l'incertitude étendue des fractions molaires	10
Annexe A (informative) Calcul des incertitudes des constituants traités par l'approche méthane par différence	11
Annexe B (normative) Incertitudes des facteurs de réponse relatifs	12
Annexe C (informative) Calcul alternatif de l'incertitude de la valeur de l'inconnue	13
Bibliographie	15

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6974-2:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6f94966a-0c3e-4e81-b7cb-31422260e749/iso-6974-2-2012)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6f94966a-0c3e-4e81-b7cb-31422260e749/iso-6974-2-2012>

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 2.

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

Cette deuxième édition de l'ISO 6974-2, conjointement à l'ISO 6974-1, annule et remplace l'ISO 6974-1:2000 et l'ISO 6974-2:2001, qui ont fait l'objet d'une révision technique.

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

- *Partie 1: Lignes directrices générales et calcul de la composition*
- *Partie 2: Calculs d'incertitude* [ISO 6974-2:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/694966a-0c3e-4e81-b7cb-iso-6974-2-2012)
- *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 utilisant trois colonnes capillaires*

De futures parties de l'ISO 6974 sont prévues.

Introduction

L'ISO 6974 décrit les méthodes d'analyse de gaz naturel et les méthodes pour calculer les fractions molaires des constituants et les incertitudes. L'ISO 6974 (toutes les parties) est conçue pour le mesurage de H₂, He, O₂, N₂, CO₂ et les hydrocarbures, soit comme constituants individuels, soit en groupe, par exemple tous les hydrocarbures plus lourds que C₅ définis comme C₆₊. Cette approche est appropriée pour une gamme d'applications finales, par exemple pour l'étalonnage des mélanges de gaz ou pour fournir la composition du gaz naturel et l'incertitude des données à utiliser dans le calcul du pouvoir calorifique et d'autres propriétés physiques additionnelles du gaz. Les détails de ces applications finales sont prévus dans l'ISO 6974-3 et les parties suivantes de l'ISO 6974.

L'ISO 6974-1 donne des lignes directrices pour calculer la composition molaire du gaz naturel, déterminées en utilisant l'une des méthodes d'analyse chromatographique en phase gazeuse du gaz naturel décrites dans l'ISO 6974-3 et les parties ultérieures de l'ISO 6974. L'ISO 6974-1 décrit également toutes les étapes essentielles pour mettre en place une analyse, incluant la mise en évidence de la structure de l'analyse, la définition des plages de travail et l'établissement d'un mode opératoire analytique.

La présente partie de l'ISO 6974 décrit les étapes nécessaires au calcul de l'incertitude dans les fractions molaires du constituant de gaz naturel, déterminées en utilisant la chromatographie en phase gazeuse.

L'ISO 6974-3 et les parties ultérieures de l'ISO 6974 décrivent des méthodes chromatographiques de gaz différentes. Ces méthodes couvrent à la fois la pratique quotidienne en laboratoire et les applications en ligne sur le terrain. L'ISO 6974-1:2012, Annexe A, fournit une comparaison des caractéristiques des méthodes d'analyse décrites dans l'ISO 6974-3 et les parties ultérieures de l'ISO 6974.

La présente partie de l'ISO 6974 est destinée à être utilisée conjointement à l'ISO 6974-1 et à une méthode d'analyse, par exemple l'ISO 6974-3 ou des parties suivantes de l'ISO 6974.

L'ISO 6974-1:2012, 5.5 décrit l'approche «normalisation conventionnelle» pour le calcul des fractions molaires traitées à partir des fractions molaires brutes (non traitées). Lorsque la normalisation conventionnelle est utilisée pour les opérations multiples, sans méthode «pont», les incertitudes pour les fractions molaires calculées seront conservatrices. Si une évaluation plus précise de l'incertitude est nécessaire, une approche alternative à la normalisation à l'aide de la méthode des moindres carrés généralisée peut être utilisée; cela est décrit dans l'ISO 6974-1:2012, Annexe B. Des approches analytiques alternatives sont disponibles pour le calcul des fractions molaires traitées, notamment le méthane par différence (voir l'ISO 6974-1:2012, Annexe C) et l'harmonisation des données (voir Référence [1]).

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6974-2:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6f94966a-0c3e-4e81-b7cb-31422260e749/iso-6974-2-2012>

Gaz naturel — Détermination de la composition et de l'incertitude associée par chromatographie en phase gazeuse —

Partie 2: Calculs d'incertitude

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 6974 décrit le processus nécessaire pour déterminer l'incertitude associée à la fraction molaire de chaque constituant d'une analyse de gaz naturel conformément à l'ISO 6974-1.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document référencé s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 6974-1:2012, *Gaz naturel — Détermination de la composition et de l'incertitude associée par chromatographie en phase gazeuse — Partie 1: Lignes directrices générales et calcul de la composition*

Guide ISO/CEI 98-3, *Incertitude de mesure — Partie 3: Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM:1995)*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6f94966a-0c3e-4e81-b7cb-31422260e749/iso-6974-2-2012>

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'ISO 6974-1 s'appliquent.

4 Symboles

4.1 Symboles

b_z	paramètres de la fonction de régression ($z = 0, 1, 2$ ou 3)
\bar{b}_z	paramètres moyens de la fonction de régression (dans la méthode «normalisation moyenne»)
C_i	coefficient de sensibilité
k	coefficient de couverture
K	facteur de réponse relative par rapport au constituant de référence
n_i	nombre total des constituants (directs plus indirects, mais excluant «autres composants»)
n_j	nombre total de gaz étalon ou de mélanges
n_l	nombre total d'injections (et donc nombre total de réponses)
s	déviations normalisées de la population
T	fraction molaire totale de tous les constituants bruts (non traités)

$u(\dots)$	incertitude normalisée (de la quantité entre parenthèses)
$U(\dots)$	incertitude étendue (de la quantité entre parenthèses)
x	fraction molaire normalisée
x^*	fraction molaire brute (non traitée)
x'	fraction molaire calculée en utilisant l'approche «méthane par différence» (voir Annexe A)
\hat{x}	fraction molaire ajustée (voir Annexe C)
y	réponse instrumentale de l'analyse spécifiée
\bar{y}	réponse instrumentale moyenne (dans la méthode «normalisation moyenne»)
\hat{y}	réponse instrumentale ajustée (voir Annexe C)
Y	réponse instrumentale (voir Annexe C)
α	intervalle d'une fonction d'étalonnage de premier ordre (voir Annexe C)
β	gradient de la fonction d'étalonnage de premier ordre (voir Annexe C)
γ	gradient de l'étalonnage (voir Annexe C)
$\bar{\delta}$	moyenne de distribution des erreurs de non-linéarité

ITeC STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

4.2 Indices

cal	étalonnage (voir Annexe A)	ISO 6974-2:2012
i	constituant	https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6f94966a-0c3e-4e81-b7cb-31422260e749/iso-6974-2-2012
ind	constituants ou groupes de constituants à être analysés par mesurage indirect	
j	gaz étalon/mélange	
l	injection	
oc	autres constituants qui ne sont pas mesurés et qui peuvent être considérés comme présents avec une fraction molaire constante	
p, q	indices définissant un coefficient de régression	
ref	référence (constituant ou pression)	
s	indice définissant un constituant	
wms	étalon de mesurage de travail	

5 Calcul de l'incertitude

5.1 Considérations générales

Le processus de réglage d'un chromatographe en phase gazeuse pour l'analyse de gaz naturel comprend les étapes décrites dans les diagrammes des Figures 1 et 2.

Les étapes 1 à 8 sont traitées dans l'ISO 6974-1. La présente partie traite des étapes 9 et 10.

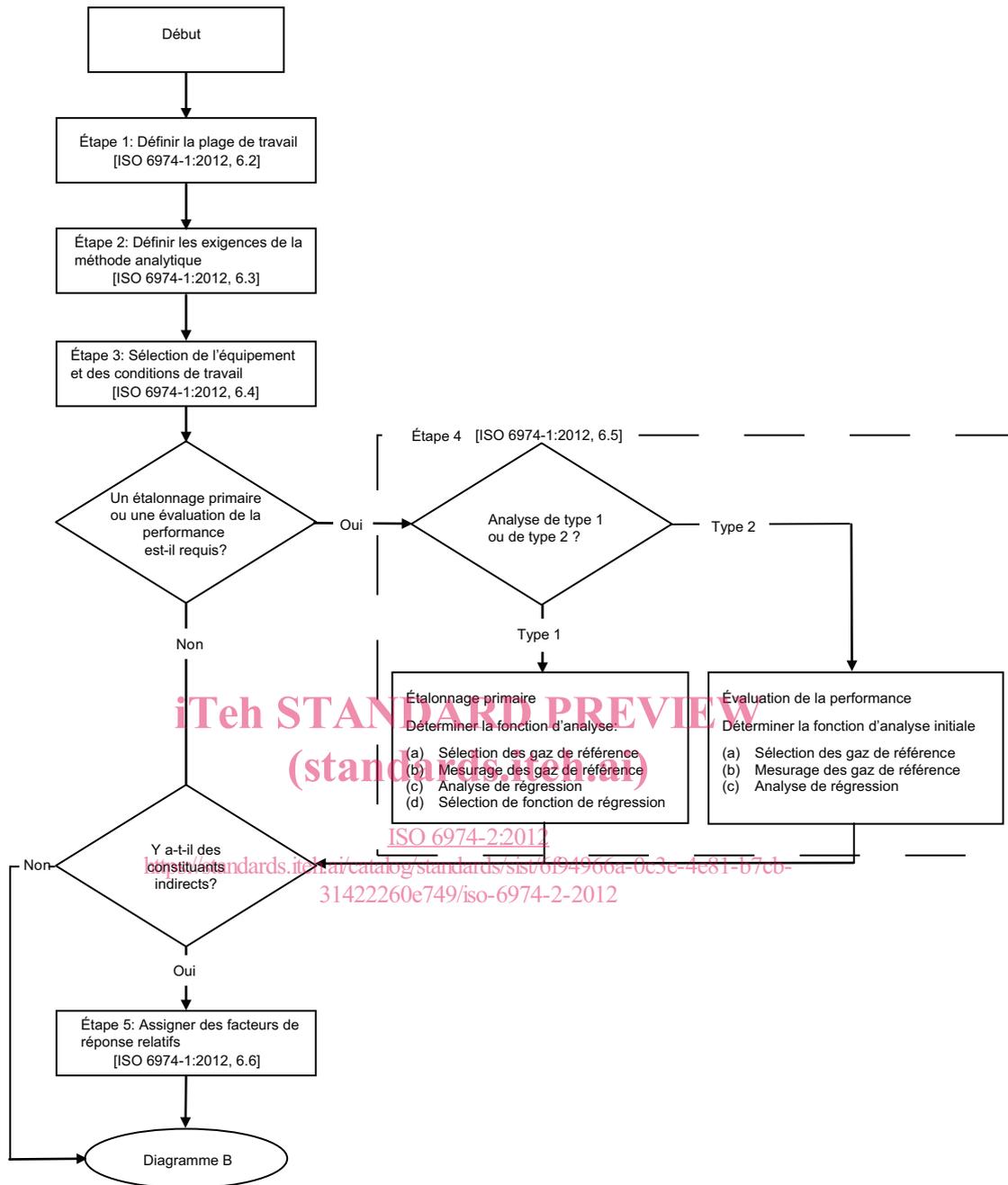


Figure 1 — Mode opératoire de détermination de la fraction molaire et de l'incertitude — Étapes 1 à 5

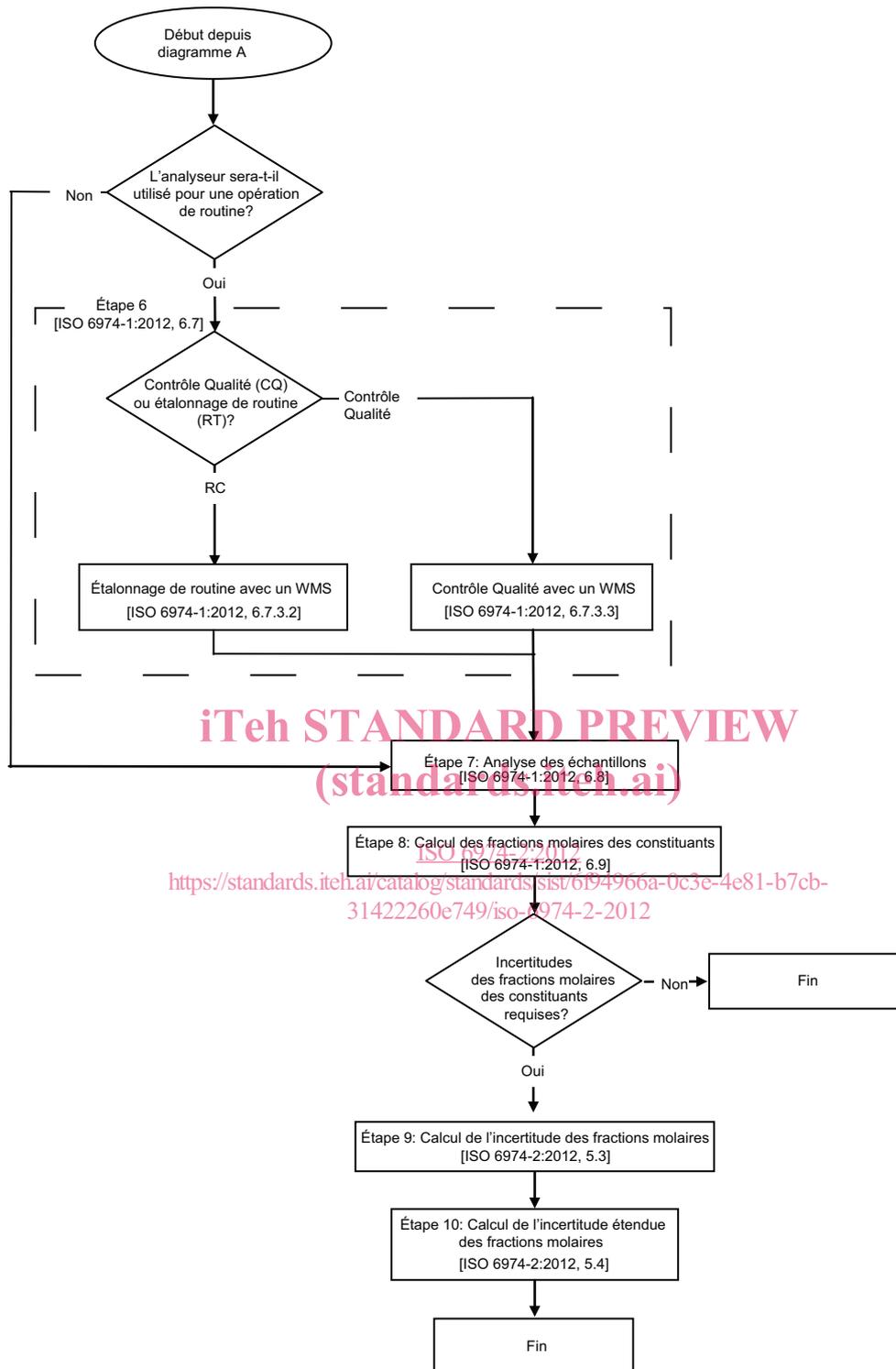


Figure 2 — Mode opératoire de détermination de la fraction molaire et de l'incertitude — Étapes 6 à 10

5.2 Principes

Les incertitudes associées aux fractions molaires du constituant doivent être calculées conformément au Guide ISO/CEI 98-3.

Pour les analyses de type 1 conformément à l'ISO 6974-1, le calcul d'incertitude inclut les incertitudes aléatoires et systématiques à partir de trois sources principales: l'incertitude des mélanges de référence certifiés, l'incertitude de l'analyse et l'incertitude de la procédure d'ajustement des données.

Pour les analyses de type 2 conformément à l'ISO 6974-1, le calcul d'incertitude inclut les éléments aléatoires et aussi les erreurs systématiques introduites par la supposition d'une réponse linéaire au travers de l'origine, les erreurs systématiques étant calculées à partir des résultats de l'évaluation de performance initiale.

Le paragraphe 5.3 décrit les méthodes d'évaluation des incertitudes des fractions molaires traitées calculées à partir des fractions molaires brutes en utilisant la normalisation conventionnelle. L'Annexe A fournit une méthode à utiliser quand l'approche méthane par différence (voir ISO 6974-1:2012, Annexe C) est utilisée.

L'ISO 6974-1 recommande l'utilisation de l'approche des moindres carrés généralisée (GLS) pour calculer la fraction molaire traitée. Cependant, dans certaines circonstances, une approche alternative utilisant les moindres carrés ordinaires peut être acceptable et les calculs de l'incertitude dans les fractions molaires traitées dans la présente situation sont décrits dans l'Annexe C.

5.3 Étape 9 — Calcul de l'incertitude des fractions molaires

5.3.1 Détermination des équations à utiliser

5.3.1.1 Considérations générales

Les équations à utiliser dans la présente étape pour calculer l'incertitude dans les fractions molaires sont données en 5.3.2 et 5.3.3. Il convient que les équations à utiliser soient déterminées en suivant le processus en trois étapes décrit de 5.3.1.2 à 5.3.1.4.

Il convient que les points suivants soient pris en compte lors du choix des équations à utiliser.

- a) Quand la méthode «normalisation moyenne» est utilisée (voir 5.3.2), les éléments suivants sont calculés à leur tour pour chaque substance à analyser:
- 1) le pic moyen de réponse de l'analyseur à partir de toutes les injections;
 - 2) la fraction molaire brute (non traitée);
 - 3) la fraction molaire normalisée.
- b) Quand la méthode «normalisation run-by-run» est utilisée (voir 5.3.3), les éléments suivants sont calculés à leur tour pour chaque substance à analyser:
- 1) la fraction molaire brute (non traitée) pour chaque injection;
 - 2) la fraction molaire normalisée pour chaque cycle de marche;
 - 3) la fraction molaire normalisée moyenne.

5.3.1.2 Étape 1

Calculer l'incertitude de la fraction molaire brute (non traitée) pour les constituants déterminés directement en utilisant l'équation appropriée sélectionnée à partir du Tableau 1.

Tableau 1 — Choix de l'équation pour calculer l'incertitude de la fraction molaire brute (non traitée) des constituants déterminés directement

Méthode de normalisation	Équation		
	Analyse de type 1	Analyse de type 2	
		Erreurs de linéarité non corrigées	Erreurs de linéarité corrigées
Moyenne	Équation (1)	Équation (2)	Équation (3)
Run-by-run	Équation (12)	Équation (13)	Équation (14)