

---

---

**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**

iTeh STANDARD PREVIEW

*Natural gas — Determination of composition and associated uncertainty  
by gas chromatography —*

*Part 1: General guidelines and calculation of composition*

ISO 6974-1:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/03f88e8b-b1c9-4e58-8618-279144a157d8/iso-6974-1-2012>



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

ISO 6974-1:2012  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/03f88e8b-b1c9-4e58-8618-279144a157d8/iso-6974-1-2012>



**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](mailto:copyright@iso.org)  
Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

Avant-propos .....	iv
Introduction .....	v
1 <b>Domaine d'application</b> .....	1
2 <b>Références normatives</b> .....	1
3 <b>Termes et définitions</b> .....	1
4 <b>Symboles</b> .....	5
4.1 <b>Symboles</b> .....	5
4.2 <b>Indices</b> .....	6
5 <b>Principes d'analyse</b> .....	6
5.1 <b>Considérations générales</b> .....	6
5.2 <b>Méthode d'analyse</b> .....	7
5.3 <b>Mode de fonctionnement</b> .....	8
5.4 <b>Constituants mesurés directement et indirectement</b> .....	8
5.5 <b>Normalisation</b> .....	8
6 <b>Procédure d'analyse</b> .....	9
6.1 <b>Considérations générales</b> .....	9
6.2 <b>Étape 1 — Définition de la plage de travail</b> .....	11
6.3 <b>Étape 2 — Définition des exigences de la méthode analytique</b> .....	12
6.4 <b>Étape 3 — Équipement sélectionné et conditions de travail</b> .....	12
6.5 <b>Étape 4 — Caractéristiques de réponse (étalonnage primaire ou évaluation des performances)</b> .....	13
6.6 <b>Étape 5 — Facteurs de réponse relatifs</b> .....	17
6.7 <b>Étape 6 — Étalonnage de routine/contrôle d'assurance qualité</b> .....	17
6.8 <b>Étape 7 — Analyse des échantillons</b> .....	19
6.9 <b>Étape 8 — Calcul des fractions molaires des constituants</b> .....	19
7 <b>Graphes de contrôle</b> .....	22
8 <b>Rapport d'essai</b> .....	23
<b>Annexe A (informative) Comparaison des plages d'application et des caractéristiques des méthodes d'analyse types décrites dans l'ISO 6974-3 à l'ISO 6974-6</b> .....	24
<b>Annexe B (informative) Approche alternative pour le pontage et la normalisation</b> .....	26
<b>Annexe C (informative) L'approche méthane par différence</b> .....	32
<b>Annexe D (normative) Facteurs de réponse relatifs</b> .....	33
<b>Annexe E (informative) Tests des valeurs aberrantes</b> .....	35
<b>Annexe F (normative) Correction de pression lors de l'étalonnage et de l'analyse de l'échantillon</b> .....	36
<b>Annexe G (informative) Logiciels adaptés pour l'analyse par la méthode des moindres carrés</b> .....	38
<b>Annexe H (informative) Utilisation des graphes de contrôle</b> .....	40
<b>Bibliographie</b> .....	41

## 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 6974-1 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 6974-1, conjointement à l'ISO 6974-2, 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 6974-1:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/03f88e8b-b1c9-4e58-8618-)  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/03f88e8b-b1c9-4e58-8618->
- *Partie 3: Détermination de l'hydrogène, de l'hélium, de l'oxygène, de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures jusqu'à C<sub>8</sub> à l'aide de deux colonnes remplies*
- *Partie 4: Détermination de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures de C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> et C<sub>6+</sub> 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 de C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> et C<sub>6+</sub> 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 C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> utilisant trois colonnes capillaires*

De futures parties de l'ISO 6974 sont prévues.

## Introduction

L'ISO 6974 décrit des méthodes d'analyse du gaz naturel, et des méthodes pour calculer les fractions molaires des constituants et les incertitudes. L'ISO 6974 est conçue pour le mesurage de H<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et les hydrocarbures, soit comme constituants individuels, soit en groupe, par exemple tous les hydrocarbures plus lourds que C<sub>5</sub> définis comme C<sub>6+</sub>. 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.

La présente partie de l'ISO 6974 donne des lignes directrices générales pour l'analyse chromatographique en phase gazeuse du gaz naturel et les méthodes de traitement des données afin de déterminer la composition en fractions molaires des constituants.

L'ISO 6974-2 décrit les étapes nécessaires pour calculer l'incertitude de la fraction molaire de chaque constituant.

L'ISO 6974-3 et les parties suivantes de l'ISO 6974 décrivent différentes méthodes chromatographiques en phase gazeuse. Ces méthodes couvrent à la fois la pratique quotidienne en laboratoire et les applications en ligne sur le terrain. L'Annexe A de la présente partie de l'ISO 6974 donne une comparaison des caractéristiques des méthodes d'analyse décrites dans l'ISO 6974-3 et les parties suivantes de l'ISO 6974.

Si seules les fractions molaires des constituants sont requises, la présente partie de l'ISO 6974 est censée être utilisée avec une méthode d'analyse chromatographique, par exemple l'ISO 6974-3 ou l'une des parties suivantes de l'ISO 6974. Si les fractions molaires des constituants et les incertitudes associées sont requises, la présente partie de l'ISO 6974 est censée être utilisée conjointement à l'ISO 6974-2, en plus d'une méthode d'analyse chromatographique.

La présente partie de l'ISO 6974 décrit toutes les étapes essentielles pour établir une analyse, incluant une ébauche de la structure de l'analyse, définissant les plages de travail et établissant la procédure analytique. Lorsque les plages de travail des constituants ont été définies, une évaluation est effectuée afin de déterminer si les constituants doivent être considérés comme

- les principaux constituants ou groupes de constituants destinés à être analysés en utilisant une mesure directe (constituants mesurés directement),
- des constituants ou groupes de constituants destinés à être analysés à l'aide de mesure indirecte, en faisant référence à un autre élément de référence dans le mélange de gaz d'étalonnage (constituants mesurés indirectement),
- les constituants qui ne sont pas mesurés et dont la fraction molaire peut être supposée constante (les constituants non mesurés).

La présente partie de l'ISO 6974 permet l'utilisation de trois types de méthode: analyses uniques, analyses multiples avec composé pont et analyses multiples sans composé pont. La dernière de ces méthodes est un cas particulier d'une méthode d'analyse unique.

La présente partie de l'ISO 6974 décrit l'approche de la normalisation conventionnelle pour le calcul des fractions molaires traitées à partir des fractions molaires brutes (voir 5.5). Lorsque la normalisation conventionnelle est utilisée pour les analyses multiples sans composé pont, les incertitudes des fractions molaires calculées seront conservées. Si une évaluation plus précise de l'incertitude est nécessaire, une approche alternative pour la normalisation utilisant les moindres carrés généralisés peut être utilisée; cela est décrit dans l'Annexe B, qui est censée être utilisée lors du calcul des incertitudes conformément à l'ISO 6974-2. Des approches alternatives sont possibles pour le calcul des fractions molaires traitées, notamment le méthane par différence (voir Annexe C) et l'harmonisation des données (voir Référence [1]).

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

ISO 6974-1:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/03f88e8b-b1c9-4e58-8618-279144a157d8/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

### 1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 6974 donne des méthodes de calcul des fractions molaires des constituants du gaz naturel et spécifie les exigences de traitement des données pour déterminer les fractions molaires des constituants.

La présente partie de l'ISO 6974 fournit à la fois des méthodes d'analyse unique et multiple, mais aussi un étalonnage multipoint, ou une évaluation des performances de l'analyseur suivie d'un étalonnage en un seul point. La présente partie de l'ISO 6974 indique les procédures pour le calcul des fractions molaires brutes et traitées (par exemple normalisées), et des incertitudes associées, pour tous les constituants. Les procédures données dans la présente partie de l'ISO 6974 s'appliquent au traitement des données obtenues à partir d'analyses uniques ou répétées d'un échantillon de gaz naturel.

### 2 Références normatives (standards.iteh.ai)

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 de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

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

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

ISO 10723, *Gaz naturel — Évaluation des performances des systèmes d'analyse en ligne*

### 3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

#### 3.1 réponse

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

#### 3.2 constituant de référence

constituant présent dans un mélange gazeux de référence certifié (CRM) (voir 3.10), employé pour étalonner la réponse de l'analyseur pour d'autres constituants similaires de l'échantillon non présents dans le CRM

NOTE Par exemple, si le CRM contient des hydrocarbures jusqu'au  $n$ -butane inclus, mais pas de pentanes ni d'hydrocarbures supérieurs, alors le  $n$ -butane contenu dans le CRM peut être utilisé comme constituant de référence pour la quantification de pentanes et de constituants plus lourds dans l'échantillon. Il convient que le constituant de référence ait une fonction de réponse qui soit normalement un polynôme de premier ordre passant par zéro, c'est-à-dire une droite passant par l'origine.

**3.3**  
**facteur de réponse relatif**

$K$   
rapport de la quantité molaire du constituant  $j$  sur la quantité molaire du constituant de référence qui donne une réponse identique du détecteur

NOTE 1 Les facteurs de réponse relatifs pour les détecteurs à ionisation de flamme (FID) sont calculés comme le rapport du nombre de carbones du constituant de référence sur le nombre de carbones du constituant de l'échantillon (voir D.1).

NOTE 2 Les facteurs de réponse relatifs pour les détecteurs à conductibilité thermique (TCD) sont déterminés expérimentalement (voir D.2).

**3.4**  
**autres constituants**

constituants de l'échantillon de gaz qui ne sont pas mesurés par l'analyse conformément à l'ISO 6974 et/ou qui peuvent être considérés comme étant présents à une fraction molaire constante

**3.5**  
**groupe de constituants**

constituants dont les fractions molaires sont si faibles qu'il serait difficile de les mesurer individuellement ou que ce mesurage nécessiterait trop de temps et qui sont donc mesurés en tant que groupe

NOTE Cela peut être réalisé par des techniques particulières de chromatographie telles que le rétrobalayage, ou par le traitement de données, en intégrant une succession de constituants comme s'il s'agissait d'un seul constituant.

**3.6**  
**incertitude (de mesure)**

paramètre associé au résultat d'un mesurage qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourrait raisonnablement être attribuée au mesurande

NOTE 1 Le paramètre peut être, par exemple, un écart-type (ou un multiple de celui-ci) ou la demi-largeur d'un intervalle de niveau de confiance déterminé.

NOTE 2 L'incertitude de mesure comprend, en général, plusieurs composantes. Certaines peuvent être évaluées à partir de la distribution statistique des résultats de séries de mesurages et peuvent être caractérisées par des écarts-types expérimentaux. Les autres composantes, qui peuvent aussi être caractérisées par des écarts-types, sont évaluées en admettant des lois de probabilité, d'après l'expérience acquise ou d'après d'autres informations.

NOTE 3 Il est entendu que le résultat du mesurage est la meilleure estimation de la valeur du mesurande et que toutes les composantes de l'incertitude, y compris celles qui proviennent d'effets systématiques, telles que les composantes associées aux corrections et aux étalons de référence, contribuent à la dispersion.

[Guide ISO/CEI 98-3:2008, définition 2.2.3]

**3.7**  
**incertitude type**

incertitude du résultat d'un mesurage exprimée sous la forme d'un écart-type

[Guide ISO/CEI 98-3:2008, définition 2.3.1]

**3.8**  
**incertitude type composée**

incertitude type du résultat d'un mesurage, lorsque ce résultat est obtenu à partir des valeurs d'un certain nombre d'autres grandeurs, égal à la racine carrée d'une somme de termes, ces termes étant les variances ou covariances de ces autres grandeurs, pondérées selon la variation du résultat de mesure en fonction de celle de ces grandeurs

[Guide ISO/CEI 98-3:2008, définition 2.3.4]

**3.9****incertitude élargie**

grandeur définissant un intervalle autour du résultat d'un mesurage, dont on puisse s'attendre à ce qu'il comprenne une fraction élevée de la distribution des valeurs qui pourraient être attribuées raisonnablement au mesurande

NOTE 1 La fraction peut être considérée comme la probabilité ou le niveau de confiance de l'intervalle.

NOTE 2 L'association d'un niveau de confiance spécifique à l'intervalle défini par l'incertitude élargie nécessite des hypothèses explicites ou implicites sur la loi de probabilité caractérisée par les résultats de mesure et leur incertitude type composée. Le niveau de confiance qui peut être attribué à cet intervalle ne peut être connu qu'avec la même validité que celle qui se rattache à ces hypothèses.

NOTE 3 L'incertitude élargie est appelée *incertitude globale* dans la Recommandation INC-1 (1980)<sup>[2]</sup>, Paragraphe 5.

[Guide ISO/CEI 98-3:2008, définition 2.3.5]

**3.10****mélange gazeux de référence certifié****CRM**

mélange gazeux de référence caractérisé par une procédure métrologique validée pour une ou plusieurs propriétés spécifiées, accompagné d'un certificat notifiant cette propriété spécifique, l'incertitude associée, et une déclaration de la traçabilité métrologique

NOTE 1 La définition ci-dessus se fonde sur la définition d'un «matériau de référence certifié» du Guide ISO 35<sup>[3]</sup>. «Matériau de référence certifié» est un terme générique; «mélange gazeux de référence certifié» est plus adapté à cette application.

NOTE 2 Le concept de valeur inclut des attributs qualitatifs tels que l'identité ou la séquence. Les incertitudes de tels attributs doivent être exprimées en probabilités.

NOTE 3 Les procédures métrologiques validées pour la production et la certification de matériaux de référence (tels que les mélanges gazeux de référence) sont décrites, entre autres, dans les Guides ISO 34<sup>[4]</sup> et ISO 35<sup>[3]</sup>.

NOTE 4 Le Guide ISO 31<sup>[5]</sup> donne une ligne directrice pour le contenu des certificats.

**3.11****étalon de travail****WMS**

étalon qui est utilisé couramment pour étalonner ou contrôler des instruments de mesure ou des systèmes de mesure

[Guide ISO/CEI 99:2007<sup>[6]</sup>, définition 5.7]

NOTE Dans l'ISO 6974, un étalon de travail est un CRM utilisé pour réaliser un étalonnage de routine ou un contrôle d'assurance qualité (voir 6.7).

**3.12****mesurage direct**

mesurage où les différents constituants et/ou groupes de constituants sont déterminés par comparaison avec des constituants identiques des CRM

**3.13****mesurage indirect**

mesurage où les différents constituants et/ou groupes de constituants eux-mêmes absents des CRM sont déterminés au moyen de facteurs de réponse relatifs à un constituant de référence des CRM

**3.14****répétabilité (des résultats de mesure)**

exactitude de l'accord entre les résultats de mesure successifs d'un même mesurande réalisés dans les mêmes conditions de mesure

NOTE 1 Ces conditions sont appelées «conditions de répétabilité».

NOTE 2 Les conditions de répétabilité incluent:

- une même procédure de mesure;
- un même observateur;
- un même instrument de mesure, utilisé dans les mêmes conditions;
- un même emplacement;
- une répétition sur une courte période de temps.

NOTE 3 La répétabilité peut être exprimée quantitativement par les caractéristiques de dispersion des résultats.

NOTE 4 Adapté du Guide ISO/CEI 98-3:2008, définition B.2.15.

### 3.15 gamme de travail

gamme restreinte de fractions molaires spécifique aux méthodes décrites dans l'ISO 6974

### 3.16 fraction molaire brute fraction molaire non traitée

$x^*$   
fraction molaire de chaque constituant après application d'un calcul pour rendre la somme des fractions molaires égale à l'unité

NOTE Le calcul pour rendre la somme des fractions molaires égale à l'unité est la normalisation, ou, moins communément, le méthane par différence.

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

### 3.17 fraction molaire traitée

fraction molaire de chaque constituant après application d'un calcul pour rendre la somme des fractions molaires égale à l'unité

ISO 6974-1:2012

NOTE Le calcul pour rendre la somme des fractions molaires égale à l'unité est la normalisation, ou, moins communément, le méthane par différence.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/03f8e8b-11c9-4e58-8618-279144a157d8/iso-6974-1-2012>

### 3.18 composé pont

composé sélectionné afin de permettre l'association («pontage») des résultats des constituants mesurés par différentes opérations analytiques

NOTE Les différentes opérations peuvent être deux ou plusieurs injections et/ou deux ou plusieurs détecteurs.

### 3.19 normalisation conventionnelle

normalisation pour laquelle la somme des fractions molaires brutes (non traitées) est corrigée pour être égale à l'unité en appliquant à tous les constituants mesurés une même correction proportionnelle

NOTE Une description complète des normalisations conventionnelles est décrite en 5.5.

### 3.20 normalisation moyenne

méthode de normalisation pour laquelle les analyses répétées de chaque constituant sont moyennés pour former une série de moyennes et ces valeurs moyennes sont ensuite normalisées

NOTE Le traitement des données utilisant cette méthode est décrit en 6.9.2.

### 3.21 normalisation pas-à-pas

méthode de normalisation pour laquelle chaque analyse répétée est normalisée indépendamment; la moyenne de ces valeurs normalisées est ensuite calculée

NOTE Le traitement des données utilisant cette méthode est décrit en 6.9.3.

## 4 Symboles

### 4.1 Symboles

$a_z$	coefficients de la fonction de régression ( $z = 0, 1, 2$ ou $3$ )
$A$	matrice intermédiaire construite à partir de $\Sigma$ et $B$ (voir Annexe B)
$b_z$	paramètres de la fonction de régression ( $z = 0, 1, 2$ ou $3$ )
$b'_z$	paramètres de la fonction de régression corrigée après un étalonnage de routine (analyses de Type 1)
$\bar{b}_z$	paramètres moyens de la fonction de régression (dans la méthode «normalisation moyenne»)
$B$	matrice contenant les contraintes (voir Annexe B)
$D$	matrice intermédiaire (voir Annexe B)
$H$	matrice intermédiaire construite à partir de $Y$ , $D$ et $\Sigma$ (voir Annexe B)
$k$	coefficient de couverture
$K$	facteur de réponse relatif par rapport au constituant de référence
$M$	masse moléculaire d'un gaz certifié
$n_{bc}$	nombre total de constituants «pont»
$n_{du, bc}$	nombre total de mesurages en double de tous les composants du pont ( $\sum_{i=1}^{n_b} [n_{du(bc_i)} - 1]$ ) (voir Annexe B)
$n_{du(...)}$	nombre total de mesurages reproduits (du constituant «pont» entre parenthèses) (voir Annexe B)
$n_i$	nombre total des constituants (directs plus indirects, mais excluant «autres constituants»)
$n_l$	nombre total d'injections (et donc nombre total de réponses)
$p$	pression
$P$	paramètre (voir Annexe H)
$s$	écart-type
$T$	somme des fractions molaires brutes de tous les constituants
$u(...)$	incertitude type (de la quantité entre parenthèses)
$U(...)$	incertitude élargie (de la quantité entre parenthèses)
$x$	fraction molaire normalisée (voir Annexe C)
$x^*$	fraction molaire brute (non traitée)
$x'$	fraction molaire calculée par l'approche «méthane par différence»
$x^+$	fraction molaire «pontée» brute (non traitée) (voir Annexe B)
$\hat{x}$	fraction molaire ajustée (à partir de la fonction réponse de la courbe d'étalonnage)
$y$	réponse instrumentale de l'analyte spécifié

$\bar{y}$	réponse instrumentale moyenne (dans la méthode «normalisation moyenne»)
$\hat{y}$	réponse instrumentale ajustée (à partir de la fonction réponse de la courbe d'étalonnage)
$Y$	matrice rendant compte des fractions molaires brutes de toutes les analyses (voir Annexe B)
$Z$	matrice contenant les résultats calculés (voir Annexe B)
$\bar{\delta}$	moyenne des erreurs de distribution de non-linéarité
$\mu$	moyenne (voir Annexe H)
$\Gamma$	mesure de la qualité de l'ajustement
$\Sigma$	matrice de variance-covariance des données d'entrée (Annexe B)
$\omega$	nombre total de périodes (voir Annexe H)

## 4.2 Indices

bc	constituant «pont» ( $bc_1, bc_2, \dots, bc_m$ , où le nombre de constituants «pont» = $n_{bc}$ )
br	pontage
cert	certifié (donné par le certificat du CRM)
corr	corrigé (en appliquant un facteur de correction)
d1, d2	détecteurs (où d1 and d2 sont deux détecteurs indépendants)
$i$	constituant
ind	constituants ou groupes de constituants à analyser par mesurage indirect
inj	(pression atmosphérique au moment de l') injection (voir Annexe F)
$j$	gaz étalon/mélange gazeux
$l$	injection
norm	normalisation
o	(réponse) originelle au moment du premier étalonnage ou évaluation de performance
oc	autres constituants
ref	référence (constituant ou pression)
wms	étalon de mesurage de travail
$\varepsilon$	période (voir Annexe H) (nombre total de périodes = $\omega$ )

## 5 Principes d'analyse

### 5.1 Considérations générales

Tous les constituants ou groupes de constituants significatifs à déterminer dans un échantillon gazeux sont séparés physiquement au moyen d'une chromatographie en phase gazeuse (GC) et mesurés par comparaison avec les données d'étalonnage obtenues dans les mêmes conditions. Par conséquent, les composants du ou

des gaz d'étalonnage et de l'échantillon de gaz doivent être analysés avec le même système de mesure dans les mêmes conditions.

L'analyse quantitative du gaz naturel peut être menée par une analyse unique, ou par des analyses multiples (qui peuvent être reliées par des constituants «ponts»). Les analyseurs peuvent être exploités dans l'un de ces deux modes en fonction de la qualification initiale et de l'étalonnage utilisé. Il existe également des différences selon que tous les constituants sont étalonnés ou selon que certains sont mesurés indirectement en utilisant un facteur «réponse relative». Comme la somme des fractions molaires traitées des constituants doit être égale à l'unité, la normalisation est utilisée pour réaliser cette contrainte.

Les trois méthodes possibles d'analyse sont décrites en 5.2.

NOTE Les méthodes d'analyse unique et multiple (avec ou sans pontage) entraîneront inévitablement des incertitudes différentes sur les fractions molaires calculées. Si les incertitudes sont prises en considération, il convient que l'utilisateur considère la méthode qui est la plus appropriée pour leur application.

## 5.2 Méthode d'analyse

### 5.2.1 Méthodes d'analyse unique

Dans les méthodes d'analyse unique, tous les constituants mesurés sont déterminés en utilisant une injection unique de l'échantillon et un détecteur unique. Un cas particulier d'une méthode d'analyse unique est une méthode d'analyse multiple sans pontage, telle que décrite en 5.2.3.

### 5.2.2 Méthodes d'analyse multiple avec pontage

Les méthodes d'analyse multiple sont fondées sur l'utilisation de différents systèmes (par exemple plus d'une injection et/ou détecteur) pour déterminer les groupes de constituants.

Une caractéristique importante qui distingue les méthodes d'analyse multiple avec pontage des méthodes d'analyse unique est le fait que la taille de l'échantillon et/ou la sensibilité du détecteur peuvent varier selon les groupes de constituants. Pour les méthodes d'analyse multiple avec pontage, les résultats des constituants dans les différents groupes sont réunis par l'utilisation d'un constituant qui est mesuré sur chaque détecteur (un constituant «pont»). Le rapport des réponses du constituant pont est mesuré à chaque analyse, et les valeurs de réponse d'un système sont ajustées pour forcer ce rapport à être égal à celui constaté au moment de l'étalonnage. De cette façon, les changements de réponse au cours du temps sont contraints à être homogènes entre les groupes et la normalisation peut être appliquée de la même manière que pour une méthode d'analyse unique.

Un constituant choisi pour tenir le rôle de pont entre les différentes parties de l'analyse doit avoir les caractéristiques suivantes:

- Il est mesuré avec une bonne précision dans chaque partie de l'analyse. Le moins précis des deux mesurages contrôle la façon dont le pontage est réalisé.
- Il est mesuré sans interférence possible avec les autres constituants, qu'elle soit attendue ou accidentelle (par exemple l'oxygène de l'air), dans chaque partie de l'analyse.
- Sa réponse dans chaque partie de l'analyse sur toute la plage de travail attendue est proche du premier ordre par l'origine.

L'Annexe B décrit une approche alternative au pontage à l'aide des multiplicateurs de Lagrange. Cette approche peut être utilisée quand il n'est pas possible de se conformer aux exigences ci-dessus pour ponter et que l'utilisateur peut démontrer que la conformité avec l'Annexe B donne des résultats acceptables.

### 5.2.3 Méthodes d'analyse multiple sans pontage

Les méthodes d'analyse multiple sans pontage sont fondées sur l'utilisation de différents systèmes (par exemple plus d'une injection et/ou détecteur) pour déterminer les groupes de constituants, mais pour lesquelles des constituants «pont» adéquats ne sont pas disponibles. Dans la suite de la présente partie de l'ISO 6974, les