NORME INTERNATIONALE

ISO 12963

Première édition
2017-04

Analyse des gaz — Méthodes de comparaison pour la détermination de la composition des mélanges de gaz basées sur un ou deux points d'étalonnage

Gas analysis — Comparison methods for the determination of the composition of gas mixtures based on one- and two-point calibration

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 12963:2017
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e275f856-d9c1-4b52-8ea9-b5f5ee29e648/iso-12963-2017

Numéro de référence
ISO 12963:2017(F)

© ISO 2017

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 12963:2017
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e275f856-d9c1-4b52-8ea9-b5f5ee29e648/iso-12963-2017

DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2017, Publié en Suisse

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Ch. de Blandonnet 8 • CP 401
CH-1214 Vernier, Geneva, Switzerland
Tel. +41 22 749 01 11
Fax +41 22 749 09 47
copyright@iso.org
www.iso.org

Sommaire

Page

Avant-propos ... **iv**

Introduction ... **v**

1 Domaine d'application ... **1**

2 Références normatives ... **1**

3 Termes et définitions ... **1**

4 Symboles ... **2**

5 Abréviations ... **2**

6 Principe ... **3**
6.1 Exigences générales ... 3
6.2 Méthodes d'étalonnage ... 4

7 Mode opératoire principal ... **4**
7.1 Conditions préalables ... 4
7.2 Séquence d'opérations (vue d'ensemble) ... 4
7.3 Méthodes d'étalonnage et de mesurage ... 5
7.3.1 Généralités ... 5
7.3.2 Étalonnage en un seul point et en correspondance exacte (SPEM) ... 6
7.3.3 Étalonnage en un seul point avec passage par l'origine (SPO) ... 6
7.3.4 Étalonnage en deux points avec un blanc (TPB) ... 7
7.3.5 Étalonnage en deux points par encadrement (TPC) ... 8
7.3.6 Étalonnage multipoint (MPC) ... 8

8 Évaluation de performance du système de mesurage ... **9**
8.1 Généralités ... 9
8.2 Sources de données d'évaluation de performance et approche de substitution ... 11
8.2.1 Évaluation de performance non réalisée en interne ... 11
8.2.2 Substitution de l'évaluation de performance ... 11

9 Mesures d'assurance qualité ... **11**
9.1 Validation des hypothèses émises ... 11
9.2 Contrôle de dérive/stabilité du système de mesurage ... 12

10 Consignation des résultats ... **13**
10.1 Certificats des gaz d'étalonnage ... 13
10.2 Rapport d'analyse ... 13

Annexe A (normative) **Contrôle de stabilité du système exigé pour l'utilisation des méthodes en correspondance exacte et par encadrement** ... **14**

Annexe B (normative) **Statistiques et coefficients de sensibilité utilisés à l'Article 7** ... **16**

Annexe C (normative) **Approche de substitution à l'évaluation de la contribution de la non-linéarité** ... **18**

Annexe D (informative) **Exemple détaillé** ... **20**

Annexe E (informative) **Utilisation des méthodes sans évaluation de performance préalable du système** ... **23**

Bibliographie ... **25**

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 12963:2017
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c27ab3b7-d9c1-4a52-8ca9-b415ce29e048/iso-12963-2017

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour l'élaboration du présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier, de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

L'attention est attirée 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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/patents).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité et pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: www.iso.org/iso/avant-propos.htmlhttp://www.iso.org/iso/home/standards_development/resources-for-technical-work/foreword.htm.

ISO 12963:2017
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e275b56-d9c1-4b52-8ea9-b515ee29ee48/iso-12963-2017

Le présent document a été préparé par le comité technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*.

 © ISO 2017 – Tous droits réservés

Introduction

Bien que les méthodes comparatives décrites dans l'ISO 6143, fondées sur un étalonnage multipoint, soient théoriquement adaptées à toutes les applications de l'analyse des gaz visant à déterminer la composition de mélanges de gaz d'étalonnage, il existe de nombreux cas dans lesquels il est possible de recourir à des méthodes d'étalonnages plus simples. Ces méthodes nécessitent généralement un nombre plus restreint de mélanges de gaz d'étalonnage de composition traçable.

Les instruments d'étalonnage en un point ou en deux points sont largement utilisés dans le secteur du gaz et au sein des instituts nationaux de métrologie. Ils constituent souvent un bon compromis entre, d'une part, les coûts et la difficulté et, d'autre part, l'exactitude. Ces méthodes plus simples exigent bien entendu une validation permettant de confirmer que les conditions d'utilisation sont appropriées.

Le présent document vise à établir et décrire des méthodes comparatives ainsi que des techniques d'évaluation des données fondées sur des étalonnages en un point ou en deux points. Les conditions et limitations d'application de ces méthodes sont tirées des exigences d'analyse et sont clairement spécifiées.

Le présent document décrit, pour ces différentes méthodes comparatives, l'évaluation, le calcul et l'expression de l'incertitude de mesure due à des contributeurs significatifs.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 12963:2017
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e275f856-d9c1-4b52-8ea9-b5f5ee29e648/iso-12963-2017

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 12963:2017
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e275f856-d9c1-4b52-8ea9-b5f5ee29e648/iso-12963-2017

Analyse des gaz — Méthodes de comparaison pour la détermination de la composition des mélanges de gaz basées sur un ou deux points d'étalonnage

1 Domaine d'application

Le présent document fournit des méthodes pour:

— l'étalonnage d'un instrument avec un ou deux mélanges de gaz d'étalonnage;

— la détermination de la composition d'un échantillon de gaz;

— l'évaluation de l'incertitude liée à la composition de l'échantillon de gaz, en rapport avec l'incertitude liée à la composition des gaz d'étalonnage utilisés, et de la contribution du processus de mesurage.

Le présent document établit des exigences et des critères d'acceptation relatifs à l'utilisation de différentes méthodes d'étalonnage du mesurage qui utilisent, pour l'étalonnage, un nombre limité (c'est-à-dire minimal) de mélanges de gaz d'étalonnage.

Les méthodes figurant dans le présent document sont décrites pour des fractions molaires, mais elles s'appliquent également pour d'autres grandeurs de composition (par exemple, fractions massiques, fractions volumiques ou concentrations).

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

2 Références normatives

ISO 12963:2017
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e275f856-d9c1-4b52-8ea9-b5f5ee29e648/iso-12963-2017

Les documents suivants cités dans le texte constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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).

ISO 6141, *Analyse des gaz — Contenu des certificats des mélanges de gaz pour étalonnage*

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

ISO 7504, *Analyse des gaz — Vocabulaire*

Guide ISO/IEC 98-3:2008, *Incertitude de mesure — Partie 3: Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM:1995)*

Guide ISO/IEC 99, *Vocabulaire international de métrologie — Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM)*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'ISO 7504, le Guide ISO/IEC 98-3 et le Guide ISO/IEC 99 s'appliquent.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- IEC Electropedia: disponible à l'adresse http://www.electropedia.org/
- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse http://www.iso.org/obp

© ISO 2017 – Tous droits réservés

4 Symboles

α_j coefficients de la meilleure fonction d'étalonnage disponible f (j = 0, 1, ..., N) avec $N \leq 3$ tel que déterminé dans le mode opératoire d'évaluation de performance, N correspondant au degré du polynôme

b_j paramètres de la fonction d'analyse simplifiée g (j = 0, 1)

β_j paramètres de la meilleure fonction d'analyse disponible g (j = 0, 1, ..., N) avec $N \leq 3$ tel que déterminé dans le mode opératoire d'évaluation de performance, N correspondant au degré du polynôme

f fonction d'étalonnage, $y = f(x)$

g fonction d'analyse, $x = g(y)$

k facteur d'élargissement

m nombre de mesurages répétés effectués

N degré du polynôme

R étendue de fractions molaires dans laquelle la méthode d'étalonnage choisie est appliquée aux échantillons de composition inconnue (dénommés ci-après «échantillons inconnus»)

$U(q)$ incertitude élargie liée à la grandeur q, $U(q) = k \times u(q)$

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

$u(q)$ incertitude-type liée à la grandeur q

$u(\Delta)$ contribution à l'incertitude due aux écarts de zéro et à la non-linéarité de l'analyseur

ISO 12963:2017
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e275f856-d9c1-4b52-8ea9-b5f5ee29e648/iso-12963-2017

$u^2(q)$ variance liée à la grandeur q

x fraction molaire

(x_i, y_i) point(s) d'étalonnage (i = 1, 2, ..., n), n correspondant au nombre de ces points

$y_{(l)}$ réponse instrumentale, l indiquant l'indice de la répétition

$\bar{y}$ moyenne des réponses instrumentales répétées

Γ degré d'ajustement, valeur correspondant à une mesure de compatibilité locale d'un point d'étalonnage avec la fonction d'étalonnage ou d'analyse calculée

Δ biais dû à l'écart de zéro et à la non-linéarité de l'analyseur

δ biais

$\bar{\delta}$ biais moyen

5 Abréviations

b blanc

GLS moindres carrés généralisés

MPC étalonnage multipoint

Re mesurage de la référence pour correspondance

 © ISO 2017 – Tous droits réservés

r	indice indiquant un mélange de gaz d'étalonnage
r1, r2	mélanges de gaz d'étalonnage encadrant la composition de l'échantillon inconnu
S	échantillon de gaz inconnu
s	indice indiquant un échantillon de gaz inconnu
SSD	somme des carrés des écarts pondérés
SPEM	étalonnage en un seul point et en correspondance exacte
SPO	étalonnage en un seul point avec passage par l'origine
TPB	étalonnage en deux points avec un seul point et un blanc
TPC	étalonnage en deux points

6 Principe

6.1 Exigences générales

La composition d'un mélange de gaz est déterminée par le mesurage séparé de la fraction molaire de chaque composant spécifié. «Séparé» signifie que la réponse obtenue pour le composant étudié est traitée indépendamment de toute autre réponse obtenue pour tout autre composant. Cela n'empêche pas d'obtenir plusieurs réponses pour plusieurs composants au cours d'une même analyse sur l'instrument. Par conséquent, le mode opératoire permettant de déterminer la fraction molaire d'un unique composant spécifié est décrit. Les éventuelles interférences d'autres composants sur le mesurage du composant étudié doivent être évitées ou corrigées individuellement. Ce sujet n'est pas approfondi dans le présent document.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 12963:2017
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e275f856-d9c1-4b52-8ea9-b5f5ee29e648/iso-12963-2017

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

a) Spécifier l'étendue d'analyse étudiée R, à savoir l'étendue de la fraction molaire x à déterminer, et le niveau d'incertitude acceptable ou exigé (le cas échéant).

b) Spécifier la méthode d'analyse et le système de mesurage à utiliser.

   1) l'étendue d'étalonnage (devant englober l'étendue d'analyse);

   2) la composition, y compris l'incertitude, des mélanges de gaz d'étalonnage;

   3) les paramètres de la méthode d'analyse;

   4) les conditions de mesurage;

   5) le nombre et la séquence des mesurages d'étalonnage (voir 8.1).

c) À partir de la liste figurant en 6.2, sélectionner une approche pour l'étalonnage et la détermination des fractions molaires de composants d'échantillons inconnus selon le mode habituel, c'est-à-dire quotidien, d'utilisation de fonctions d'analyse s'appuyant sur un point ou sur deux points.

d) Déterminer, pour les étendues de réponse et les fractions molaires de composants concernées, le niveau d'incertitude des résultats attendus en se fondant sur la fonction d'analyse. Si le résultat est acceptable, l'évaluation de performance est considérée comme satisfaisante.

   Pour le calcul de l'incertitude de mesure des résultats obtenus avec le mode d'étalonnage habituel, il est nécessaire de disposer d'une estimation de $u(\Delta)$ pour la contribution d'une éventuelle non-linéarité du système. Cette estimation se calcule au cours d'une évaluation de performance du

système effectuée selon l'Article 8 et l'Annexe C. Il est préférable de réaliser cette évaluation après avoir défini les spécifications des points a) à c) ci-dessus. L'estimation est alors utilisée pour tous les étalonnages habituels ultérieurs, jusqu'à ce que l'on ait des raisons de penser que la performance de l'instrument a changé de façon significative. Les principales raisons de ces modifications sont fournies en 9.1.

e) Réaliser l'étalonnage et le mesurage selon les étapes décrites à l'Article 7.

6.2 Méthodes d'étalonnage

Les méthodes d'étalonnage suivantes, qui visent à déterminer la fraction molaire d'un composant spécifié dans un échantillon de gaz inconnu, peuvent s'appliquer:

a) étalonnage en un seul point et en correspondance exacte (SPEM – single-point exact-match) et transfert direct de la valeur et de l'incertitude du mélange de gaz d'étalonnage correspondant;

b) étalonnage en un seul point avec passage par l'origine (SPO – single-point through origin) et transfert de la valeur supposant une fonction d'étalonnage linéaire passant par l'origine;

c) étalonnage en deux points avec un seul point et un blanc (TPB – two-point calibration with a blank), calcul de la valeur à partir d'une fonction d'analyse linéaire;

d) étalonnage en deux points (TPC – two-point calibration): encadrement en utilisant deux mélanges de gaz d'étalonnage.

NOTE L'étalonnage multipoint (MPC – multipoint calibration) requiert au minimum trois points d'étalonnage.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

7 Mode opératoire principal

ISO 12963:2017
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e275f856-d9c1-4b52-8ea9-b5f5ee29e648/iso-12963-2017

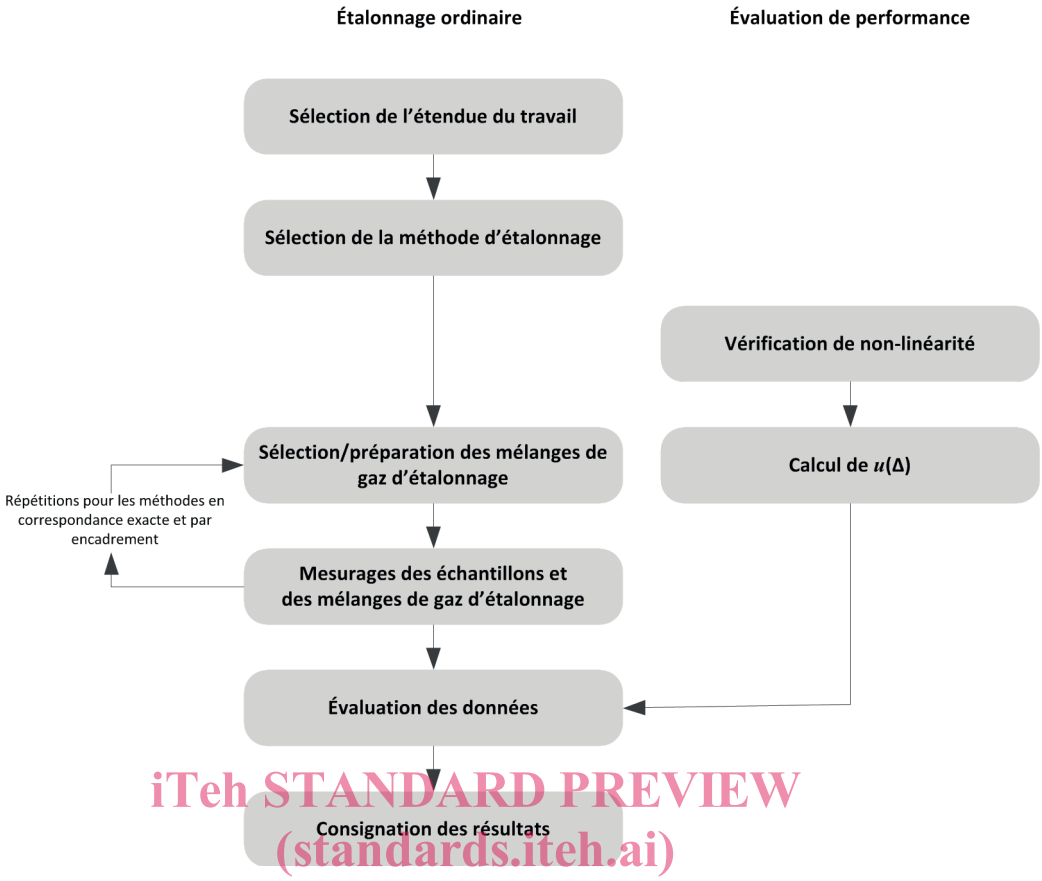
7.1 Conditions préalables

La stabilité du système pendant la durée, égale à un intervalle d'étalonnage normal, doit être démontrée au cours de la validation de la méthode. L'utilisation de systèmes instables est, en général, fortement déconseillée, notamment pour les méthodes SPO et TPB énoncées en 6.2. En ce qui concerne l'utilisation des méthodes SPEM et TPC avec des systèmes présentant une stabilité insuffisante, voir l'Annexe A.

7.2 Séquence d'opérations (vue d'ensemble)

La Figure 1 illustre les étapes de base de la réalisation de mesurages selon les méthodes d'étalonnage décrites dans le présent document. Les objectifs, les étapes et la fréquence de l'évaluation de performance sont décrits à l'Article 8.

 © ISO 2017 – Tous droits réservés



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Figure 1 — Séquence d'opérations

ISO 12963:2017
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e275f856-d9c1-4b52-8ea9-b5f5ee29e648/iso-12963-2017

7.3 Méthodes d'étalonnage et de mesurage

7.3.1 Généralités

Toutes les méthodes spécifiées en 6.2 se composent de quatre étapes de base, à savoir:

— étape A: étalonnage de l'instrument;

— étape B: mesurage de l'échantillon;

— étape C: calcul de la fraction molaire inconnue du composant de l'échantillon;

— étape D: calcul de l'incertitude de la fraction molaire du composant.

Dans la pratique, les étapes A et B s'appliquent pour ajuster le mélange de gaz d'étalonnage à l'échantillon inconnu, en particulier pour les méthodes SPEM et SPO. Pour la méthode SPEM, le mélange de gaz d'étalonnage doit être similaire à l'échantillon inconnu (voir 7.3.2); pour la méthode SPO, la réponse mesurée de l'échantillon doit se situer dans l'étendue prédéfinie ou au voisinage de la réponse obtenue avec le mélange de gaz d'étalonnage.

Pour toutes les méthodes, dans la mesure du possible, il convient qu'au moins trois mesurages répétés soient effectués pour tout échantillon inconnu ou mélange de gaz d'étalonnage. Ce nombre devrait être suffisant pour assurer une répétabilité satisfaisante des réponses. S'il n'est pas possible de réaliser trois répétitions, l'utilisateur doit disposer d'une estimation fiable de l'incertitude-type liée au mesurage de l'échantillon.

L'Annexe B décrit l'expression de la moyenne et des écarts-types des mesurages répétés du signal utilisés dans le présent document.

© ISO 2017 – Tous droits réservés

7.3.2 Étalonnage en un seul point et en correspondance exacte (SPEM)

Étape A: Sélectionner un mélange de gaz d'étalonnage tel que le système de mesurage donne, pour ce mélange, des réponses ne pouvant être statistiquement différenciées de celles obtenues avec l'échantillon inconnu.

Réaliser au moins trois mesurages répétés avec le mélange de gaz d'étalonnage et calculer la valeur moyenne des réponses de ces répétitions, y_r, ainsi que l'incertitude-type, $u(y_r)$, de la valeur moyenne de ces réponses (voir l'Annexe B).

Étape B: Réaliser au moins trois mesurages répétés avec l'échantillon et calculer la valeur moyenne des réponses de ces répétitions, y_s, ainsi que l'incertitude-type, $u(y_s)$, de la valeur moyenne de ces réponses (voir l'Annexe B).

Le gaz d'étalonnage et l'échantillon ne peuvent être différenciés si

$$\frac{|y_r - y_s|}{2\times\sqrt{u^2(y_r)+u^2(y_s)}} \leq 1 \tag{1}$$

Étape C: Si la condition énoncée par la Formule (1) est respectée, la valeur de l'échantillon inconnu est estimée par transfert direct de la valeur du mélange de gaz d'étalonnage, c'est-à-dire

$$x_s = x_r \cdot \frac{y_s}{y_r} \tag{2}$$

Dans le cas d'une correspondance exacte, il convient, idéalement, que le rapport de signal des mesurages de l'échantillon inconnu et de la référence soit égal à 1, traduisant ainsi la correspondance «exacte» $x_s = x_r$. Par conséquent, la Formule (2) rend compte des situations où la condition énoncée par la Formule (1) est à peu près respectée.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 12963:2017
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e275f830-d9c1-4652-8ea9-b5f5ee29e648/iso-12963-2017

Étape D: Répéter les mesurages avec le mélange de gaz d'étalonnage afin de vérifier la stabilité du système conformément à l'Annexe A.

Étape E: L'incertitude de la valeur de l'échantillon inconnu est déduite, par transfert direct, de l'incertitude liée au mélange de gaz d'étalonnage, en tenant compte du fait que les mesurages sont effectués à la fois pour l'étalonnage et pour l'échantillon de gaz inconnu; voir la Formule (3):

$$u^2(x_s) = u^2(x_r) + \frac{x_r^2}{y_r^2} \cdot \left[u^2(y_s) + u^2(y_r)\right] \tag{3}$$

7.3.3 Étalonnage en un seul point avec passage par l'origine (SPO)

Étape A: Sélectionner un mélange de gaz d'étalonnage tel que le système de mesurage donne, pour ce mélange, des réponses suffisamment proches de celles obtenues avec l'échantillon inconnu. La proximité est caractérisée par l'étendue R présélectionnée. Un gaz d'étalonnage peut être considéré comme suffisamment proche de l'échantillon inconnu si la fraction molaire du composant étudié ne s'écarte pas de +50 % ou −10 % de celle de l'échantillon inconnu.

Réaliser au moins trois mesurages répétés avec le mélange de gaz d'étalonnage et calculer la valeur moyenne des réponses de ces répétitions, y_r, ainsi que l'incertitude-type, $u(y_r)$, de la valeur moyenne de ces réponses (voir l'Annexe B).

Étape B: Réaliser au moins trois mesurages répétés avec l'échantillon et calculer la valeur moyenne des réponses de ces répétitions, y_s, ainsi que l'incertitude-type, $u(y_s)$, de la valeur moyenne de ces réponses (voir l'Annexe B).

 © ISO 2017 – Tous droits réservés