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

**Partie 3:
Fidélité et biais**

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

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

Part 3: Precision and bias

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8b1ad2b9-7afa-47c1-946c-
eb2391058857/iso-6974-3-2018](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8b1ad2b9-7afa-47c1-946c-eb2391058857/iso-6974-3-2018)



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6974-3:2018](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8b1ad2b9-7afa-47c1-946c-eb2391058857/iso-6974-3-2018)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8b1ad2b9-7afa-47c1-946c-
eb2391058857/iso-6974-3-2018](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8b1ad2b9-7afa-47c1-946c-eb2391058857/iso-6974-3-2018)



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2018

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8
CH-1214 Vernier, Genève
Tél.: +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
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Symboles	4
5 Principe	4
6 Valeurs de référence concernant la fidélité	5
7 Applications pratiques	5
8 Biais	6
Annexe A (informative) Évaluation des données du programme d'essais d'aptitude	7
Bibliographie	11

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 6974-3:2018](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8b1ad2b9-7afa-47c1-946c-eb2391058857/iso-6974-3-2018)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8b1ad2b9-7afa-47c1-946c-eb2391058857/iso-6974-3-2018>

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 élaborer le 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/brevets).

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.

Pour une explication de la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou 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: <https://www.iso.org/fr/foreword-supplementary-information.html>.

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

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 6974-3:2000) qui a fait l'objet d'une révision technique.

Une liste de toutes les parties de la série ISO 6974 peut être consultée sur le site Web de l'ISO.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse www.iso.org/fr/members.html.

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

Partie 3: Fidélité et biais

1 Domaine d'application

Le présent document décrit la fidélité que l'on peut attendre d'une méthode par chromatographie en phase gazeuse, mise en place conformément à l'ISO 6974-1. La fidélité déterminée permet d'évaluer l'étendue de la variabilité envisageable entre les résultats des essais, lorsque la méthode décrite dans l'ISO 6974-1 est appliquée dans un ou plusieurs laboratoires compétents. Le présent document donne également des recommandations quant à l'évaluation du biais.

2 Références normatives

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/IEC 17025, *Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais*
ISO 6974-3:2018
https://standards.iso.org/standards/catalog/standards/sist/801ad2b9-7d1a-47c1-946c-eb2391058857/iso-6974-3-2018

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants 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:

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

3.1

fidélité de mesure

étroitesse de l'accord entre les indications ou les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétés du même objet ou d'objets similaires dans des conditions spécifiées

Note 1 à l'article: La fidélité est en général exprimée numériquement par des caractéristiques telles que l'écart-type, la variance ou le coefficient de variation dans les conditions spécifiées.

Note 2 à l'article: Les conditions spécifiées peuvent être, par exemple, des conditions de répétabilité, des conditions de fidélité intermédiaire, ou des conditions de reproductibilité (voir l'ISO 5725-1).

Note 3 à l'article: La fidélité sert à définir la répétabilité de mesure, la fidélité intermédiaire de mesure et la reproductibilité de mesure.

Note 4 à l'article: Le terme «fidélité de la mesure» est quelquefois utilisé improprement pour désigner l'exactitude de mesure.

[SOURCE: JCGM 200:2012, 2.15]

3.2 erreur de mesure

différence entre la valeur mesurée d'une grandeur et une valeur de référence

Note 1 à l'article: Le concept d'erreur peut être utilisé:

- a) lorsqu'il existe une valeur de référence unique à laquelle se rapporter, ce qui a lieu si on effectue un étalonnage au moyen d'un étalon dont la valeur mesurée a une incertitude de mesure négligeable ou si on prend une valeur conventionnelle, l'erreur étant alors connue;
- b) si on suppose le mesurande représenté par une valeur vraie unique d'un ensemble de valeurs vraies d'étendue négligeable, l'erreur étant alors inconnue.

Note 2 à l'article: Il convient de ne pas confondre l'erreur de mesure avec une erreur de production ou une erreur humaine.

[SOURCE: JCGM 200:2012, 2.16]

3.3 erreur systématique

composante de l'erreur de mesure qui, dans des mesurages répétés, demeure constante ou varie de façon prévisible

Note 1 à l'article: La valeur de référence pour une erreur systématique est une valeur vraie, une valeur mesurée d'un étalon dont l'incertitude de mesure est négligeable, ou une valeur conventionnelle.

Note 2 à l'article: L'erreur systématique et ses causes peuvent être connues ou inconnues. Une correction peut être appliquée pour compenser une erreur systématique connue.

Note 3 à l'article: L'erreur systématique est égale à la différence entre l'erreur de mesure et l'erreur aléatoire.

[SOURCE: JCGM 200:2012, 2.17]

3.4 biais de mesure

estimation d'une erreur de mesure systématique

[SOURCE: JCGM 200:2012, 2.18]

3.5 biais du laboratoire

différence entre l'espérance mathématique des résultats d'essai d'un laboratoire particulier et une valeur de référence acceptée

[SOURCE: ISO 5725-1:1994, 3.9]

3.6 erreur aléatoire

composante de l'erreur de mesure qui, dans des mesurages répétés, varie de façon imprévisible

Note 1 à l'article: La valeur de référence pour une erreur aléatoire est la moyenne qui résulterait d'un nombre infini de mesurages répétés du même mesurande.

Note 2 à l'article: Les erreurs aléatoires d'un ensemble de mesurages répétés forment une distribution qui peut être résumée par son espérance mathématique, généralement supposée nulle, et par sa variance.

Note 3 à l'article: L'erreur aléatoire est égale à la différence entre l'erreur de mesure et l'erreur systématique.

[SOURCE: JCGM 200:2012, 2.19]

3.7**condition de répétabilité**

condition de mesure, dans un ensemble de conditions qui comprennent la même procédure de mesure, les mêmes opérateurs, le même système de mesure, les mêmes conditions de fonctionnement et le même lieu, ainsi que des mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires pendant une courte période de temps

Note 1 à l'article: Une condition de mesure n'est une condition de répétabilité que par rapport à un ensemble donné de conditions de répétabilité.

Note 2 à l'article: En chimie, on utilise quelquefois le terme «condition de fidélité intra-série» pour désigner ce concept.

[SOURCE: JCGM 200:2012, 2.20]

3.8**répétabilité de mesure**

fidélité de la mesure selon un ensemble de conditions de répétabilité

[SOURCE: JCGM 200:2012, 2.21]

3.9**condition de reproductibilité**

condition de mesure, dans un ensemble de conditions qui comprennent des lieux, des opérateurs et des systèmes de mesure différents, ainsi que des mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires

Note 1 à l'article: Les différents systèmes de mesure peuvent utiliser des procédures de mesure différentes.

Note 2 à l'article: Il convient qu'une spécification relative aux conditions contienne, dans la mesure du possible, les conditions que l'on fait varier et celles qui restent inchangées.

[SOURCE: JCGM 200:2012, 2.20]

Note 3 à l'article: Lorsque la répétabilité est liée à des mesurages répétés sur une brève période de temps, la reproductibilité est liée à des mesurages répétés sur une plus longue période de temps.

3.10**reproductibilité de mesure**

fidélité de la mesure selon un ensemble de conditions de reproductibilité

Note 1 à l'article: Des termes statistiques pertinents sont donnés dans l'ISO 5725-1 et l'ISO 5725-2.

[SOURCE: JCGM 200:2012, 2.25]

3.11**valeur assignée**

valeur attribuée à une propriété particulière d'une entité soumise à l'essai d'aptitude

[SOURCE: ISO 17043, 3.1]

3.12**écart-type de répétabilité**

s_r

écart-type des résultats d'essai obtenus dans des conditions de répétabilité

Note 1 à l'article: C'est une mesure de la dispersion de la distribution des résultats d'essai sous des conditions de répétabilité.

Note 2 à l'article: La «variance de répétabilité» et le «coefficient de variation de la répétabilité» peuvent être définis de façon similaire et être utilisés comme mesures de la dispersion des résultats d'essai sous des conditions de répétabilité.

[SOURCE: ISO 5725-1:1994, 3.15]

3.13
écart-type de reproductibilité

s_R
écart-type des résultats d'essai obtenus sous des conditions de reproductibilité

Note 1 à l'article: C'est une mesure de la dispersion de la distribution des résultats d'essai sous des conditions de reproductibilité.

Note 2 à l'article: La «variance de reproductibilité» et le «coefficient de variation de reproductibilité» peuvent être définis de façon similaire et être utilisés comme mesures de la dispersion des résultats d'essai sous des conditions de reproductibilité.

[SOURCE: ISO 5725-1:1994, 3.19]

4 Symboles

- s écart-type
- s_r écart-type de répétabilité
- s_R écart-type de reproductibilité
- x_i fraction molaire du composé i dans le mélange de gaz naturel

5 Principe

Les données de fidélité que l'on peut attendre d'une méthode par chromatographie en phase gazeuse mise en place conformément à l'ISO 6974-1 sont basées sur l'évaluation statistique de résultats provenant de 14 exercices d'essais d'aptitude indépendants qui ont été organisés de 2012 à 2014. La fidélité est exprimée en termes de répétabilité et de reproductibilité.

Le domaine d'application et les gammes de fractions molaires des composés utilisés pour ces programmes d'essais d'aptitude sont présentés au [Tableau 1](#).

Tableau 1 — Domaine d'application des programmes d'essais d'aptitude

	Fraction molaire	
	%	
	Organisateur essais aptitude n°1	Organisateur essais aptitude n°2
Éthane	0,1 à 14	3 à 9
Propane	0,05 à 5	2 à 5
<i>i</i> -Butane	0,01 à 1	0,1 à 1
<i>n</i> -Butane	0,01 à 1	0,1 à 1
<i>i</i> -Pentane	0,005 à 0,35	0,02 à 0,5
<i>n</i> -Pentane	0,005 à 0,35	0,02 à 0,5
Hexane	0,001 à 0,35	0,01 à 0,1
Azote	0,1 à 8	0,1 à 8
CO ₂	0,1 à 8	0,1 à 8
Méthane	QS	65 à 99

De plus amples informations sur le traitement des données réelles sont disponibles dans l'[Annexe A](#).

6 Valeurs de référence concernant la fidélité

Les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité, respectivement, s_r et s_R , sont issus des données d'essais d'aptitude. Les composés (excepté le méthane) sont traités en tant que groupe; le méthane est traité séparément.

Pour le méthane, l'écart-type relatif de répétabilité des résultats normalisés est de 0,038 % relatif et l'écart-type de reproductibilité des résultats normalisés est de 0,09 % relatif.

Pour tous les composés (hors méthane), l'écart-type de répétabilité des résultats normalisés est donné par la relation:

$$\ln(s_r) = -5,64 + 0,58 \times \ln(x_i) \quad (1)$$

Et l'écart-type de reproductibilité des résultats normalisés est donné par la relation:

$$\ln(s_R) = -4,28 + 0,715 \times \ln(x_i) \quad (2)$$

Des exemples typiques de valeurs de fidélité sont indiquées dans les [Tableaux 2](#) et [3](#).

Tableau 2 — Fidélité des résultats de mesure pour les fractions molaires de méthane sélectionnées

x_i %	s_r % absolu	s_R % absolu
75	0,028	0,07
95	0,036	0,09

ISO 6974-3:2018

Tableau 3 — Fidélité des résultats de mesure pour les fractions molaires de composés (hors méthane) sélectionnées

x_i %	s_r % absolu	s_R % absolu
0,01	0,000 25	0,000 5
0,1	0,000 93	0,002 7
1	0,003 6	0,014
10	0,014	0,072

7 Applications pratiques

L'écart-type obtenu à partir d'injections répétées dans des conditions de répétabilité peut être comparé à l'écart-type de répétabilité indiqué pour le méthane ou calculé avec la [Formule \(1\)](#) pour évaluer la mise en œuvre correcte de la méthode. Il peut également être utilisé lors d'un essai d'acceptation visant à évaluer les performances d'équipements nouvellement construits.

Les valeurs d'écart-type fournies à [l'Article 6](#) sont issues de données de fractions molaires normalisées. Des données similaires doivent être utilisées pour calculer les valeurs de fidélité à comparer avec celles indiquées à [l'Article 6](#). Le nombre de mesurages répétés pour obtenir une comparaison valide est de dix. Si cela n'est pas possible, on peut utiliser un minimum de cinq mesurages, mais la comparaison sera statistiquement moins significative. Il est également important que tout essai de fidélité suive les procédures normales en vigueur sur le site. Donc, si, la pratique habituelle est de rejeter les données de la première injection, il convient que le laboratoire fasse de même pour ses propres données d'essai. Pour la reproductibilité, il est important de vérifier si l'ensemble de données suit une distribution normale (par exemple statistique d'Anderson-Darling[5]).