



PROJET FINAL

Norme internationale

ISO/FDIS 6143

Analyse des gaz — Méthodes de comparaison pour la détermination et la vérification de la composition des mélanges de gaz d'étalonnage

Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures

ISO/TC 158

Secrétariat: **SAC**

Début de vote:
2025-03-07

Vote clos le:
2025-05-02

Document Preview

[ISO/FDIS 6143](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/ea8f82db-aadb-4ccb-9d0c-a7bccf88bc7a/iso-fdis-6143>

TRAITEMENT PARALLÈLE ISO/CEN

LES DESTINATAIRES DU PRÉSENT PROJET SONT INVITÉS À PRÉSENTER, AVEC LEURS OBSERVATIONS, NOTIFICATION DES DROITS DE PROPRIÉTÉ DONT ILS AURAIENT ÉVENTUELLEMENT CONNAISSANCE ET À FOURNIR UNE DOCUMENTATION EXPLICATIVE.

OUTRE LE FAIT D'ÊTRE EXAMINÉS POUR ÉTABLIR S'ILS SONT ACCEPTABLES À DES FINS INDUSTRIELLES, TECHNOLOGIQUES ET COM-MERCIALES, AINSI QUE DU POINT DE VUE DES UTILISATEURS, LES PROJETS DE NORMES INTERNATIONALES DOIVENT PARFOIS ÊTRE CONSIDÉRÉS DU POINT DE VUE DE LEUR POSSIBILITÉ DE DEVENIR DES NORMES POUVANT SERVIR DE RÉFÉRENCE DANS LA RÉGLEMENTATION NATIONALE.

iTeh Standards
(<https://standards.iteh.ai>)
Document Preview

[ISO/FDIS 6143](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/ea8f82db-aadb-4ccb-9d0c-a7bccf88bc7a/iso-fdis-6143)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/ea8f82db-aadb-4ccb-9d0c-a7bccf88bc7a/iso-fdis-6143>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2025

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
E-mail: copyright@iso.org
Web: www.iso.org

Publié en Suisse

| Sommaire | Page |
|---|-----------|
| Avant-propos | iv |
| Introduction | vi |
| 1 Domaine d'application | 1 |
| 2 Références normatives | 1 |
| 3 Termes et définitions | 1 |
| 4 Symboles et abréviations | 3 |
| 5 Principe | 4 |
| 6 Mode opératoire général | 6 |
| 6.1 Détermination de la fonction d'analyse | 6 |
| 6.2 Validation de la fonction d'analyse | 9 |
| 6.2.1 Finalité | 9 |
| 6.2.2 Validation du modèle de réponse | 9 |
| 6.2.3 Examen de la conformité avec les exigences en matière d'incertitude | 10 |
| 6.2.4 Contrôle de la dérive du système de mesure | 11 |
| 6.2.5 Validation de l'applicabilité à des gaz d'étalonnage non similaires | 12 |
| 6.3 Détermination de la composition d'un mélange de gaz d'étalonnage | 12 |
| 6.4 Instructions supplémentaires | 13 |
| 6.4.1 Incertitudes exceptionnelles | 13 |
| 6.4.2 Corrélations entre les mélanges de gaz de référence | 14 |
| 7 Modes opératoires spéciaux | 15 |
| 7.1 Vérification d'une composition préétablie | 15 |
| 7.2 Comparaison de plusieurs mélanges de gaz d'étalonnage | 15 |
| 8 Rapport des résultats | 15 |
| Annexe A (informative) Modes opératoires pour l'évaluation des données | 17 |
| Annexe B (informative) Exemples | 22 |
| Annexe C (informative) Mise en œuvre informatique des méthodes recommandées | 31 |
| Annexe D (informative) Informations supplémentaires sur l'évaluation des données | 33 |
| Bibliographie | 40 |

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'ISO attire l'attention sur le fait que la mise en application du présent document peut entraîner l'utilisation d'un ou de plusieurs brevets. L'ISO ne prend pas position quant à la preuve, à la validité et à l'applicabilité de tout droit de brevet revendiqué à cet égard. À la date de publication du présent document, l'ISO n'avait pas reçu notification qu'un ou plusieurs brevets pouvaient être nécessaires à sa mise en application. Toutefois, il y a lieu d'avertir les responsables de la mise en application du présent document que des informations plus récentes sont susceptibles de figurer dans la base de données de brevets, disponible à l'adresse www.iso.org/brevets. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété.

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 nature volontaire des normes, 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 www.iso.org/avant-propos.

Le présent document a été élaboré par le comité ISO/TC 158, *Analyse des gaz*, en collaboration avec le comité technique CEN/TC 238, *Gaz d'essai, pressions d'essai, catégories d'appareils et types d'appareils à gaz*, du Comité européen de normalisation (CEN), conformément à l'Accord de coopération technique entre l'ISO et le CEN (Accord de Vienne).

Cette troisième édition annule et remplace la deuxième édition (ISO 6143:2001), qui a fait l'objet d'une révision technique.

Les principales modifications sont les suivantes:

- mise à jour des définitions, notamment celles issues du VIM;
- mise à jour de la Bibliographie et des références correspondantes dans le texte;
- mise à jour des informations de l'Annexe C sur le programme informatique B_LEAST et ajout d'informations sur les logiciels alternatifs (Annexe D);
- modification du 6.2 (désormais 7.2), «Comparaison de plusieurs mélanges de gaz d'étalonnage» et des énoncés correspondants dans d'autres parties du document;
- modification des recommandations concernant le nombre de mesurages répétés par échantillon;
- révision des exigences relatives à l'établissement du rapport des résultats (« Rapport d'essai »);
- nouvelle Annexe D (informative) «Informations supplémentaires sur l'évaluation des données»;
- suppression de A.1 «Spécifications de l'incertitude sur des mélanges de gaz de référence»;
- ajout de références supplémentaires aux normes ISO applicables (ISO 12963, ISO 14912 et ISO 15796);

ISO/FDIS 6143:2025(fr)

- correction de la Formule (4) pour les fonctions puissance;
- recommandations ajoutées aux annexes indiquant de ne pas utiliser B_LEAST pour les évaluations utilisant la fonction exponentielle (en raison d'erreurs récemment démontrées) ou de calculer les incertitudes des paramètres (incertitudes-types et covariances) séparément.

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.

iTeh Standards (<https://standards.iteh.ai>) Document Preview

[ISO/FDIS 6143](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/ea8f82db-aadb-4ccb-9d0c-a7bccf88bc7a/iso-fdis-6143)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/ea8f82db-aadb-4ccb-9d0c-a7bccf88bc7a/iso-fdis-6143>

Introduction

Dans le domaine de l'analyse de gaz, l'étalonnage des systèmes d'analyse se limite le plus souvent à la détermination d'une droite passant par l'origine, ou d'un segment de droite, en n'utilisant que le nombre minimal de solutions d'étalonnage (une pour une droite passant par l'origine, deux pour un segment de droite). Cette approche avait également été adoptée dans la première édition de la norme (ISO 6143:1981). Cependant, le présent document est consacré à une activité spécifique: la détermination de gaz d'étalonnage à partir de gaz de référence appropriés. Par conséquent, l'effet multiplicateur des erreurs dans les gaz d'étalonnage (une erreur dans un gaz d'étalonnage peut entraîner des erreurs dans des milliers de résultats d'analyse) implique des exigences élevées en matière de qualité métrologique de l'analyse des gaz d'étalonnage. Lors de l'élaboration de la deuxième édition (ISO 6143:2001), il a donc été décidé d'utiliser la meilleure stratégie de mesure et la meilleure méthode d'évaluation des données disponibles. Les principales modifications apportées à la révision de l'ISO 6143:1981 portaient sur l'étalonnage et l'évaluation de l'incertitude:

- en incluant des courbes et/ou des fonctions de réponse non linéaires;
- en remplaçant l'interpolation par la régression;
- en tenant compte de l'incertitude sur les solutions d'étalonnage;
- en incluant la validation des courbes et/ou des fonctions de réponse calculées;
- en calculant les incertitudes par la propagation de l'incertitude.

Vingt ans plus tard, les principes et les modes opératoires définis dans la deuxième édition du présent document sont toujours d'actualité. Cette nouvelle révision consiste donc principalement en des informations complémentaires.

Du fait de l'adoption de modèles de réponse non linéaires, de techniques de régression avancées (erreurs dans les deux variables) et de la propagation de l'incertitude, les principaux modes opératoires de calcul ne peuvent être exécutés que par un ordinateur utilisant un programme spécifique. Un programme dédié (B_LEAST) est disponible et fourni gratuitement dans le cadre du présent document (voir l'[Annexe C](#))¹⁾. Des informations sur d'autres logiciels en libre accès qui peuvent être utilisés pour au moins la grande majorité des calculs requis par le présent document sont données à l'[Annexe D](#). Par ailleurs, le présent document fournit suffisamment d'informations pour permettre à l'utilisateur de développer un programme par ses propres moyens.

1) Le logiciel «B_LEAST» peut être téléchargé à l'adresse suivante: <https://standards.iso.org/iso/6143/ed-3/en>.

Analyse des gaz — Méthodes de comparaison pour la détermination et la vérification de la composition des mélanges de gaz d'étalonnage

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie des méthodes pour:

- déterminer la composition d'un mélange de gaz d'étalonnage par comparaison avec des mélanges appropriés de gaz de référence;
- calculer l'incertitude de la composition d'un mélange de gaz d'étalonnage par rapport à l'incertitude connue de la composition des mélanges de gaz de référence avec lesquels il a été comparé;
- vérifier la composition établie pour un mélange de gaz d'étalonnage par comparaison avec des mélanges appropriés de gaz de référence;
- procéder à des tests de cohérence et à la recherche de valeurs aberrantes dans des ensembles de mélanges de gaz d'étalonnage dont la composition est très proche.

NOTE 1 En principe, la méthode décrite dans le présent document est également applicable à l'analyse d'échantillons (en grande partie) inconnus à la place de potentiels mélanges de gaz d'étalonnage (c'est-à-dire des mélanges de gaz destinés à être employés comme mélanges de gaz d'étalonnage). Toutefois, ces applications nécessitent une attention particulière et la prise en compte de composantes supplémentaires de l'incertitude, concernant notamment l'effet des différences de matrice entre les gaz de référence utilisés pour l'étalonnage et l'échantillon analysé.

NOTE 2 Les méthodes de comparaison fondées sur l'étalonnage en un point et en deux points sont décrites dans l'ISO 12963^[5].

2 Références normatives

Le présent document ne contient aucune référence normative.

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 <https://www.electropedia.org/>

3.1

composition

caractéristique d'un mélange de gaz donnée par le type et la teneur de chaque constituant du mélange spécifié (analyte) ainsi que la spécification du gaz de complément (matrice)

Note 1 à l'article: Dans le présent document, la teneur en analyte est spécifiée exclusivement en fraction molaire. Les fractions molaires ont l'avantage d'être parfaitement indépendantes de la pression et de la température du mélange de gaz. Par conséquent, leur utilisation est recommandée. Toutefois, pour des systèmes de mesure spécifiques, d'autres mesures de la composition (comme les concentrations massiques) peuvent être plus appropriées. Leur utilisation requiert alors une attention particulière quant à l'influence de la pression et de la température. Les méthodes de conversion entre les différentes grandeurs d'une composition sont spécifiées dans l'ISO 14912.

3.2

méthode de comparaison

méthode permettant de déterminer la teneur d'un constituant spécifié d'un mélange de gaz (analyte) en mesurant une réponse instrumentale

Note 1 à l'article: La comparaison des systèmes de mesure nécessite un étalonnage permettant d'établir la relation entre la réponse et la teneur en analyte. Cela est réalisé en mesurant la réponse à des valeurs connues de teneurs en analyte fournies par des mélanges de gaz de référence.

3.3

étalonnage

opération qui, dans des conditions spécifiées, établit en une première étape une relation entre les valeurs et les incertitudes de mesure associées qui sont fournies par des étalons et les indications correspondantes avec les incertitudes associées, puis utilise en une seconde étape cette information pour établir une relation permettant d'obtenir un résultat de mesure à partir d'une indication

[SOURCE: Guide ISO/IEC 99:2007, 2.39]

3.4

fonction de réponse

relation fonctionnelle entre la réponse instrumentale et la teneur en analyte

Note 1 à l'article: La fonction de réponse peut être exprimée de deux façons différentes, comme une *fonction d'étalonnage* (3.4.1) ou comme une *fonction d'analyse* (3.4.2), selon le choix des variables dépendante ou indépendante.

3.4.1

fonction d'étalonnage

réponse instrumentale exprimée en fonction de la teneur en analyte

3.4.2

fonction d'analyse

teneur en analyte exprimée en fonction de la réponse instrumentale

3.5

incertitude de mesure

incertitude

paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande, à partir des informations utilisées

[SOURCE: Guide ISO/IEC 99:2007, 2.26]

3.6

étalon

réalisation de la définition d'une grandeur donnée, avec une valeur déterminée et une incertitude de mesure associée, utilisée comme référence

[SOURCE: Guide ISO/IEC 99:2007, 5,1]

3.7

étalon de référence

étalon (3.6) conçu pour l'étalonnage d'autres étalons de grandeurs de même nature dans une organisation donnée ou en un lieu donné

[SOURCE: Guide ISO/IEC 99:2007, 5,6]

3.8

mélange de gaz d'étalonnage

mélange de gaz ayant une stabilité et une homogénéité connues, dont la composition est établie afin de réaliser l'étalonnage ou la vérification d'un instrument de mesure, ou la validation d'un mesurage

[SOURCE: ISO 7504:2015, 5.1, modifié — La Note 1 à l'article a été supprimée]

3.9

mélange de gaz de référence

mélange de gaz d'étalonnage dont la composition est établie et stable afin de servir d'étalon de référence (3.7) à partir duquel le mesurage d'autres données de composition est calculé

[SOURCE: ISO 7504:2015, 5.2, modifié — La Note 1 à l'article a été supprimée]

4 Symboles et abréviations

| | |
|--------------------|--|
| a_j | paramètres de la fonction d'étalonnage $F(j = 0, 1, \dots, N)$ |
| b_j | paramètres de la fonction d'analyse $G(j = 0, 1, \dots, N)$ |
| D | matrice de sensibilité |
| F | fonction d'étalonnage, $y = F(x)$, pour l'analyte spécifié |
| G | fonction d'analyse, $x = G(y)$, pour l'analyte spécifié |
| k | facteur d'élargissement |
| L | limite de détection |
| M_{cal} | (échantillon de) mélange de gaz d'étalonnage |
| M_{ref} | (échantillon de) mélange de gaz de référence |
| n | nombre de points de données |
| Q | matrice de transformation |
| s | écart-type d'un ensemble de données (écart-type d'échantillon) |
| S | somme des écarts quadratiques pondérés |
| S_{res} | somme résiduelle des écarts quadratiques pondérés |
| $t_{v,(1-\alpha)}$ | quantile de la loi t [v degrés de liberté, niveau de confiance $(1-\alpha)$] |
| $U(q)$ | incertitude élargie d'une grandeur estimée q , $U(q) = ku(q)$ |
| $u(q)$ | incertitude d'une grandeur estimée q , exprimée en écart-type (incertitude-type) |
| $u(p,q)$ | covariance de deux grandeurs estimées p et q |
| $u^2(q)$ | variance d'une grandeur estimée q |

| | |
|--------------------------|--|
| V | matrice de variance/covariance |
| x | fraction molaire de l'analyte spécifié |
| (x_i, y_i) | points d'étalonnage ($i = 1, 2, \dots, n$) |
| (\hat{x}_i, \hat{y}_i) | points d'étalonnage ajustés ($i = 1, 2, \dots, n$) |
| y | réponse instrumentale de l'analyte spécifié |
| $\chi^2_{v,(1-\alpha)}$ | quantile de la loi du khi-deux [v degrés de liberté, niveau de confiance $(1-\alpha)$] |
| γ | facteur de dilution |
| σ | écart-type d'une loi de probabilité |
| Γ | mesure de la qualité de l'ajustement |

5 Principe

La composition d'un mélange de gaz est déterminée par la détermination distincte de la fraction molaire de chacun des analytes spécifiés. C'est pourquoi le mode opératoire permettant de déterminer la fraction molaire d'un seul analyte est décrit. Il convient que l'utilisateur prenne en compte les éventuelles interférences dues à la présence d'autres constituants sur le mesurage de l'analyte en question. Toutefois, ce sujet n'est pas traité dans le présent document.

Le présent document s'applique également en cas d'utilisation d'autres grandeurs de composition que la fraction molaire. Toutefois, il est recommandé d'exprimer le résultat final en fraction molaire. Les méthodes de conversion entre les différentes grandeurs d'une composition sont spécifiées dans l'ISO 14912^[6].

Le mode opératoire général pour la détermination de la fraction molaire x d'un analyte spécifié dans un échantillon de mélange de gaz d'étalonnage, ou dans une série d'échantillons de ce type, s'effectue selon une séquence d'étapes présentées ci-dessous.

- a) Spécifier la plage analytique concernée, à savoir la plage dans laquelle se situent les fractions molaires x à déterminer, et le niveau d'incertitude acceptable (voir [6.1](#), étape A).
- b) Spécifier la méthode analytique et le système de mesure à utiliser (voir [6.1](#), étape B).
- c) Examiner les informations disponibles sur les caractéristiques de la réponse appropriée du système de mesure (par exemple, la linéarité et la sensibilité), en tenant compte des interférences éventuelles. Si nécessaire, réaliser une évaluation des caractéristiques du système pour vérifier l'aptitude à l'emploi du système. Spécifier le type de fonction mathématique à prendre en compte pour la description de la réponse dans la plage spécifiée (voir [6.1](#), étape C).
- d) Établir un plan pour l'expérience d'étalonnage en spécifiant les paramètres expérimentaux applicables, tels que:
 - la plage d'étalonnage (incluant la plage analytique);
 - la composition, y compris l'incertitude, des mélanges de gaz de référence pour l'étalonnage;
 - les paramètres de la méthode analytique;
 - les conditions de mesurage, le cas échéant;
 - le nombre et la séquence des mesurages d'étalonnage. (voir [6.1](#), étapes D, E, F).
- e) Réaliser l'expérience d'étalonnage: mesurer la réponse, y , pour les échantillons des mélanges de gaz de référence sélectionnés, puis estimer l'incertitude $u(y)$ de ces valeurs de réponse (voir [6.1](#), étape G).

- f) Calculer la fonction d'analyse, $x = G(y)$, à partir des données d'étalonnage, en utilisant l'analyse de régression (voir [6.1](#), étape H).
- g) Examiner si la fonction d'analyse calculée est en adéquation avec les données d'étalonnage dans les limites des incertitudes applicables. Si le résultat est acceptable, passer à l'étape h). Sinon, revoir la méthode d'étalonnage (voir [6.2.2](#)).
- h) Pour les plages de réponses et de teneurs en analyte applicables, déterminer le niveau d'incertitude des résultats potentiels basés sur la fonction d'analyse. Si le résultat est acceptable, passer à l'étape i). Sinon, revoir la méthode d'étalonnage (voir [6.2.3](#)).
- i) Préalablement à l'analyse d'un potentiel échantillon de gaz d'étalonnage, vérifier la dérive instrumentale pour s'assurer que la fonction d'analyse est encore valide pour la tâche analytique spécifiée (voir [6.2.4](#)). Si le résultat est acceptable, passer à l'étape j). Sinon, réétalonner le système de mesure.

Si le potentiel gaz d'étalonnage contient d'autres constituants que les mélanges de gaz de référence utilisés pour l'étalonnage, valider l'applicabilité de la fonction d'analyse à l'aide d'au moins un mélange de gaz de référence supplémentaire de composition appropriée (voir [6.2.5](#)).

Il n'est pas nécessaire de vérifier la dérive instrumentale pour chaque analyse d'un échantillon de gaz d'étalonnage. Il convient que la fréquence de vérification soit basée sur l'expérience acquise en matière de stabilité du système de mesure.

De même, il convient que la composition de mélanges de gaz de référence supplémentaires utilisés pour la validation soit basée sur l'expérience acquise en matière de sensibilités croisées du système de mesure.

- j) Déterminer la composition du potentiel gaz d'étalonnage comme suit:
- mesurer la réponse y ;
 - déterminer l'incertitude $u(y)$ de la réponse y ;
 - calculer la fraction molaire $x = G(y)$ à l'aide de la fonction d'analyse déterminée à l'étape f);
 - calculer l'incertitude $u(x)$ de la fraction molaire x par propagation de l'incertitude sur la réponse mesurée et sur les paramètres de la fonction d'analyse (voir [6.3](#)).
- k) Consigner le résultat de l'analyse complète (voir [l'Article 8](#)).

Les mêmes étapes s'appliquent essentiellement si, à la place de la fonction d'analyse, $x = G(y)$, la fonction d'étalonnage, $y = F(x)$, est déterminée à partir des données d'étalonnage. Compte tenu de la fonction d'étalonnage, la teneur en analyte x pour la réponse y est obtenue en résolvant la formule $y = F(x)$ pour x , donnée y . Pour cela, si possible, la fonction d'étalonnage est inversée algébriquement, donnant la fonction d'analyse correspondante, $x = F^{-1}(y)$. À titre d'exemple, une fonction d'étalonnage linéaire $y = a_0 + a_1x$ peut être inversée donnant $x = (y - a_0)/a_1$. Si l'inversion algébrique n'est pas possible, la fonction d'analyse correspondante est obtenue par «inversion numérique», c'est-à-dire que la formule $y = F(x)$ est résolue par points, en utilisant une méthode numérique appropriée. L'approche utilisant la fonction d'étalonnage est décrite en [A.4](#).

Outre pour la détermination de la composition d'un (potentiel) mélange de gaz d'étalonnage, le mode opératoire général peut être employé pour contrôler une composition préétablie. À cette fin, le mélange étudié est analysé en employant le mode opératoire décrit ci-dessus et la composition obtenue est comparée à la composition préétablie. [L'Article 7](#) spécifie un mode opératoire où, pour chaque analyte concerné, la différence entre la teneur obtenue par l'analyse de confirmation et la teneur préétablie est examinée au regard de l'incertitude associée à cette différence afin de déterminer si elle s'écarte sensiblement de zéro.

Le mode opératoire général peut également être utilisé pour les tests de cohérence et la recherche de valeurs aberrantes dans des ensembles de mélanges de gaz d'étalonnage dont la composition est très proche. [L'Article 7](#) spécifie un mode opératoire dans lequel des ensembles complets de gaz d'étalonnage sont mesurés, dans le cadre d'une expérience d'étalonnage, à l'aide d'un analyseur à réponse linéaire. Pour chaque analyte concerné, la compatibilité des données d'étalonnage avec une courbe de réponse linéaire est examinée. Un résultat d'essai positif confirme que les teneurs établies et leurs incertitudes sont

mutuellement cohérentes. La restriction à des sous-ensembles permet de rechercher des valeurs aberrantes en cas de résultat d'essai négatif.

Des exemples numériques d'application de la méthodologie sont donnés à l'[Annexe B](#).

6 Mode opératoire général

6.1 Détermination de la fonction d'analyse

Pour un analyte et un système de mesure spécifiés, incluant les conditions de fonctionnement applicables, la fonction d'étalonnage, $y = F(x)$, est une fonction mathématique exprimant de façon approximative les réponses mesurées y_1, y_2, \dots, y_n en relation avec les teneurs connues en analyte x_1, x_2, \dots, x_n dans les mélanges de gaz de référence appropriés. À l'inverse, la fonction d'analyse, $x = G(y)$, exprime de façon approximative les teneurs connues en analyte x_1, x_2, \dots, x_n en relation avec les réponses mesurées correspondantes y_1, y_2, \dots, y_n . La fonction d'analyse est requise pour calculer les teneurs inconnues en analyte x dans les mélanges de gaz d'étalonnage à partir de réponses mesurées y .

La fonction d'analyse peut être déterminée directement ou indirectement par la détermination de la fonction d'étalonnage et son inversion ultérieure (c'est-à-dire en résolvant la formule $y = F(x)$ for x , donnée y). Il est recommandé de faire une détermination directe de la fonction d'analyse. Par conséquent, seul ce mode opératoire est spécifié dans le corps du présent document. Toutefois, dans certaines applications, la détermination indirecte à l'aide de la fonction d'étalonnage peut être avantageuse. Pour de telles applications, une brève description du mode opératoire est donnée en [A.4](#).

La description suivante de l'expérience d'étalonnage et de son évaluation, en termes d'une série d'étapes, résume et développe les principes décrits à l'[Article 5](#).

- a) Étape A: spécifier la plage analytique, c'est-à-dire la plage dans laquelle se situent les teneurs en analyte x dans les mélanges de gaz d'étalonnage étudiés, et le niveau acceptable d'incertitude des résultats d'analyse.
- b) Étape B: spécifier le système de mesure à utiliser et ses conditions de fonctionnement, par exemple la pression, la température et le débit de l'échantillon.
- c) Étape C: spécifier le type de fonction mathématique à prendre en compte pour la fonction d'analyse, $x = G(y)$. Sélectionner la fonction parmi les suivantes:

— fonctions linéaires $x = b_0 + b_1 y$ (1)

— polynômes de deuxième ordre $x = b_0 + b_1 y + b_2 y^2$ (2)

— polynômes de troisième ordre $x = b_0 + b_1 y + b_2 y^2 + b_3 y^3$ (3)

— fonctions puissance $x = b_0 + b_1 y^{(1+b_2)}$ (4)

— fonctions exponentielles $x = b_0 + b_1 e^{b_2 y}$ (5)

Les paramètres b_j de la fonction d'analyse sont déterminés au moyen d'une analyse de régression basée sur les valeurs de l'ensemble des données d'étalonnage, à savoir les données de réponse obtenues lors de l'expérience d'étalonnage et les données de composition issues de la spécification des gaz de référence utilisés pour l'étalonnage.

Le type de fonction mathématique est choisi selon les caractéristiques de réponse du système de mesure, qui peuvent être linéaires ou non linéaires. Bien que la méthode décrite dans le présent document soit, en principe, très générale, il est recommandé de limiter son utilisation à des courbes de réponse linéaires et à des courbes de réponse non linéaires qui s'écartent modérément d'une droite.