



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **697 107 A5**

(51) Int. Cl.: **G01N 33/00** (2006.01)

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande: 01089/04

(22) Date de dépôt: 29.06.2004

(24) Brevet délivré: 30.04.2008

(45) Fascicule du brevet publié: 30.04.2008

(73) Titulaire(s):
Hach Ultra Analytics, 6, Route de Compois
1222 Vézenaz (CH)

(72) Inventeur(s):
Gérard Stehle, 74140 Machilly (FR)
Arnaud Aguzzi, 1007 Lausanne (CH)

(74) Mandataire:
Micheli & Cie ingénieurs-conseils,
122, rue de Genève Case postale 61
1226 Thônex (Genève) (CH)

(54) **Procédé d'étalonnage d'un appareil de mesure de la concentration d'un gaz dissous dans un liquide.**

(57) Un procédé d'étalonnage d'un appareil de mesure de la concentration d'un gaz dissous dans un liquide est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

- faire analyser par l'appareil de mesure une solution étalon obtenue en mélangeant des quantités déterminées d'un ou plusieurs réactifs et d'un premier liquide dans un récipient fermé de volume déterminé de sorte à produire par réaction ledit gaz et un second liquide différent du premier liquide jusqu'à obtenir un équilibre où une partie au moins du gaz produit est dissoute dans le second liquide, et
- étalonner l'appareil de mesure en fonction d'une concentration du gaz mesurée par l'appareil de mesure lors de l'étape d'analyse et d'une concentration de référence du gaz associée à la solution étalon, cette concentration de référence tenant compte de la solubilité du gaz dans le second liquide.

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé d'étalonnage d'un analyseur de gaz, plus particulièrement d'un appareil de mesure de la concentration d'un gaz dissous dans un liquide.

[0002] On connaît de tels analyseurs de gaz, permettant par exemple de déterminer la concentration en dioxyde de carbone (CO_2) dans une boisson gazeuse telle que l'eau, la bière ou le soda. Certains de ces analyseurs opèrent en mesurant directement par infrarouge la concentration du gaz dans le liquide, d'autres en mesurant la pression totale du mélange gazeux en équilibre avec le liquide et en déduisant de cette pression totale la concentration du gaz dans le liquide par un calcul, et d'autres encore en mesurant la pression partielle du gaz en équilibre avec le liquide et en utilisant des données de solubilité préalablement mémorisées pour en déduire la concentration du gaz dans le liquide.

[0003] Comme la plupart des appareils de mesure, ces analyseurs de gaz doivent être étalonnés avant leur première utilisation et leur étalonnage doit être vérifié régulièrement. Différentes méthodes existent pour étalonner ou vérifier ces analyseurs. L'une d'entre elles consiste, dans le cas des analyseurs à mesure de pression totale ou partielle, à étalonner l'analyseur en pression et en température d'une manière comparable à un capteur de pression conventionnel. Une autre méthode consiste à préparer une solution étalon formée par le gaz dissous dans un liquide, à faire analyser cette solution étalon par l'analyseur, à comparer la concentration du gaz indiquée par l'analyseur avec une concentration de référence de ce gaz dans la solution étalon, et à étalonner l'analyseur, c'est-à-dire lui faire appliquer un facteur correctif, en fonction de la différence entre ces deux concentrations si celles-ci sont effectivement différentes. Cette seconde méthode apparaît préférable à la première car elle tient compte des éventuels effets physiques dus à la présence du liquide.

[0004] Pour préparer la solution étalon, on peut introduire une quantité connue du gaz à analyser dans un récipient de volume connu contenant un volume connu de liquide (typiquement de l'eau) et agiter le liquide et le gaz pour dissoudre ce dernier. Ces opérations se révèlent toutefois en pratique assez compliquées à mettre en œuvre. Une alternative plus simple à réaliser consiste à mélanger une quantité connue d'un ou plusieurs réactifs à un liquide (typiquement de l'eau) pour générer une réaction produisant le gaz précité jusqu'à obtenir un équilibre où une partie au moins du gaz produit est dissoute dans le liquide issu de la réaction. A titre d'exemple, dans le cas du CO_2 , des réactifs couramment utilisés sont le bicarbonate de sodium et l'acide citrique.

[0005] Les présents inventeurs ont constaté que la méthode d'étalonnage ci-dessus utilisant une solution étalon obtenue à l'aide de réactifs, telle qu'elle est appliquée actuellement, est peu précise et conduit à des erreurs de mesure qui peuvent être importantes. La présente invention vise à remédier à cet inconvénient et propose à cette fin un procédé d'étalonnage selon la revendication 1 annexée, un procédé de préparation d'un kit d'étalonnage selon la revendication 9 et un kit d'étalonnage selon la revendication 14, des formes d'exécution particulières de l'invention étant définies dans les revendications dépendantes.

[0006] La présente invention repose sur la constatation que les réactifs utilisés pour produire la solution étalon ont une influence non négligeable sur la solubilité du gaz et que cette influence doit être prise en compte pour déterminer la concentration de référence du gaz dans la solution étalon. En d'autres termes, la solubilité du gaz dans le liquide final (après réaction) de la solution étalon n'est pas la même que celle dans le liquide initial (typiquement de l'eau) auquel les réactifs ont été mélangés. Or, à la connaissance des inventeurs, cette concentration de référence était, jusqu'à la présente invention, déterminée en calculant la masse de gaz produit sur la base de la quantité de réactifs utilisée et en tenant compte de la solubilité du gaz dans le liquide initial, et non pas dans le liquide final, pour en déduire la concentration en gaz dissous. Parfois même, cette concentration de référence était déterminée simplement en calculant la masse de gaz produit et en divisant cette masse par la masse de liquide. De plus, la solution étalon était souvent analysée par un analyseur de gaz conçu ou configuré pour un liquide particulier, tel que le vin, la bière, le soda, etc., sans prendre en compte la différence de solubilité du gaz dans ce liquide particulier par rapport à la solubilité du même gaz dans la solution étalon. L'erreur d'étalonnage commise avec ces méthodes pouvait atteindre 10%. En tenant compte de la solubilité du gaz dans le mélange liquide issu de la réaction, la présente invention permet l'obtention d'une bien meilleure précision d'étalonnage, typiquement inférieure à 1%.

[0007] Plusieurs formes d'exécution du procédé d'étalonnage de l'invention vont maintenant être décrites en détail. Comme déjà indiqué, ce procédé d'étalonnage est destiné à être appliqué à un analyseur de gaz, plus précisément à un appareil capable de mesurer la concentration d'un gaz dissous dans un liquide. Les analyseurs de gaz auquel on s'intéressera plus particulièrement ici sont des analyseurs conçus pour mesurer une concentration de gaz dans un liquide par une détection de la pression partielle du gaz en équilibre avec le liquide. De tels analyseurs de gaz sont actuellement commercialisés sous la marque «Orbisphere» par la présente demanderesse. Ils sont conçus, ou peuvent être configurés, pour l'analyse d'un gaz déterminé, tel que le dioxyde de carbone (CO_2), l'azote (N_2) ou l'hydrogène (H_2), dans un liquide déterminé, tel que l'eau, le vin, la bière ou le soda. A cet effet, ils contiennent dans une mémoire des données de solubilité du gaz déterminé dans le liquide déterminé en fonction de la température, données se présentant par exemple sous la forme d'une table ou d'une formule, et comportent un calculateur (microprocesseur) programmé pour calculer des valeurs de concentration du gaz déterminé dans le liquide déterminé en fonction de valeurs de pression partielle mesurées et des données de solubilité précitées. On rappelle que la solubilité d'un gaz dans un liquide est la répartition du gaz entre la phase liquide et la phase gazeuse à une température donnée lorsque le système est à l'équilibre (égalité des pressions

partielles du gaz dans la phase liquide et dans la phase gazeuse). La solubilité est liée à la pression partielle du gaz et à la concentration du gaz dissous dans le liquide par la loi de Henry:

[0008] Solubilité = Concentration gaz dissous / Pression partielle du gaz.

[0009] Des tables ou formules de solubilité existent dans la littérature pour les exemples de liquides mentionnés plus haut.

[0010] Le procédé d'étalonnage selon l'invention comprend des étapes préalables de préparation d'un kit d'étalonnage, réalisées par exemple par le fabricant ou le vendeur de l'analyseur de gaz ou par un fournisseur indépendant du fabricant et du vendeur, et des étapes d'étalonnage proprement dites, mises en œuvre par l'analyseur de gaz à l'aide du kit d'étalonnage et sous la commande de l'utilisateur.

[0011] Le kit d'étalonnage comprend:

- un récipient de volume déterminé comportant un bouchon,
- des quantités déterminées respectives d'un ou plusieurs réactifs et d'un premier liquide, le ou les réactifs et le premier liquide étant choisis pour que, mélangés entre eux dans le récipient précité, ils génèrent une réaction produisant le gaz déterminé et un second liquide, ou liquide de référence, différent du premier liquide, une partie au moins du gaz produit étant, à l'équilibre, dissoute dans ce liquide de référence et formant avec ce dernier une solution étalon,
- une table indiquant, en fonction de la température, des valeurs de concentration du gaz déterminé dans le liquide de référence contenu dans le récipient après la réaction précitée et des valeurs de concentration équivalente du gaz déterminé dans d'autres liquides tels que l'eau, le vin, la bière, le soda, etc.

[0012] Le ou les réactifs et le premier liquide sont fournis dans des récipients fermés appropriés dont l'un peut être le récipient précité dans lequel sera fait le mélange. Le mélange du ou des réactifs et du premier liquide sera effectué par l'utilisateur juste avant l'étalonnage pour réduire au maximum les déperditions de gaz.

[0013] Les valeurs de concentration et de concentration équivalente indiquées dans la table sont exprimées par exemple en V/V ou g/kg. Pour chaque température, sont indiquées une valeur de concentration du gaz déterminé dans le liquide de référence (solution étalon) et des valeurs respectives de concentration équivalente du même gaz dans les autres liquides. L'expression «concentration équivalente» s'entend dans le cadre de l'invention d'une concentration du gaz dissous dans un autre liquide que le liquide de référence qui donnerait, à une température donnée, une pression partielle du gaz en équilibre avec cet autre liquide identique à la pression partielle du gaz en équilibre avec le liquide de référence dans la solution étalon à la même température. Ainsi, pour chaque température, la table indique une valeur de concentration et des valeurs de concentrations équivalentes correspondant à une même pression partielle du gaz déterminé.

[0014] On donne ci-dessous à titre d'exemple une table de concentrations du CO₂ dans le liquide de référence (solution étalon) et de concentrations équivalentes du CO₂ dans l'eau, la bière et le cola:

Température (°C)	V/V dans le liquide de référence	V/V dans l'eau	V/V dans la bière	V/V dans le cola
6	3,101	3,353	3,149	3,266
8	3,095	3,332	3,151	3,275
10	3,088	3,310	3,150	3,284
12	3,082	3,289	3,145	3,292
14	3,075	3,268	3,137	3,300
16	3,068	3,248	3,126	3,307
18	3,062	3,227	3,112	3,313
20	3,055	3,207	3,096	3,318
22	3,048	3,187	3,076	3,321
24	3,042	3,167	3,054	3,323
26	3,035	3,147	3,029	3,323
28	3,029	3,127	3,002	3,320
30	3,022	3,108	2,973	3,315
32	3,016	3,088	2,942	3,308

Température (°C)	V/V dans le liquide de référence	V/V dans l'eau	V/V dans la bière	V/V dans le cola
34	3,011	3,069	2,908	3,298
36	3,005	3,050	2,873	3,286
38	2,999	3,031	2,836	3,271
40	2,994	3,012	2,798	3,252

[0015] La solution étalon, dans cet exemple, est obtenue en diluant 6,81 g de bicarbonate de sodium et 20 g d'acide citrique dans 555 g d'eau contenu dans une bouteille de 597 ml. Le liquide issu de la réaction (liquide de référence) est un mélange d'eau et de citrate de sodium acide. Comme on peut le voir, la concentration en CO₂ de cette solution étalon est de 3,055 V/V à 20°C. La pression partielle de CO₂ dans le col de la bouteille est de 3,715 bar. Pour obtenir la même pression partielle d'équilibre avec une solution de CO₂ dissous dans de l'eau (respectivement de la bière ou du cola), il aurait fallu dissoudre, à la même température, 3,207 V/V (respectivement 3,096 V/V ou 3,318 V/V) de CO₂.

[0016] Conformément à l'invention, les valeurs de concentration et de concentration équivalente indiquées dans la table tiennent compte de la solubilité du gaz déterminé dans le liquide de référence. Plus particulièrement, les valeurs de concentration indiquées dans la table sont obtenues de la manière suivante, à une température donnée: de la quantité (masse ou nombre de moles) de réactifs prévue pour former la solution étalon, on déduit la quantité totale (masse ou nombre de moles) du gaz déterminé que produira la réaction lorsque ces réactifs seront dilués dans le premier liquide à l'intérieur du récipient prévu à cet effet. De la solubilité du gaz déterminé dans le liquide de référence (obtenue selon une méthode qui sera décrite plus loin) et de la quantité totale du gaz déterminé produite par la réaction, on déduit la quantité (masse ou nombre de moles) du gaz déterminé présente dans la phase gazeuse et celle présente dans la phase liquide (liquide de référence). Cette quantité du gaz déterminé dans le liquide de référence permet de déterminer la concentration du gaz déterminé dissous dans le liquide de référence, le volume du liquide de référence étant connu. De la quantité du gaz déterminé dans la phase gazeuse et du volume de la phase gazeuse (égal à la différence entre le volume, connu, du récipient et le volume de la phase liquide), on déduit par la loi des gaz parfaits ($PV=nRT$) la pression partielle du gaz déterminé en équilibre avec le liquide de référence. Enfin, pour chacun des liquides autres que le liquide de référence, à savoir par exemple l'eau, le vin, la bière, le cola, etc., on déduit de la pression partielle du gaz déterminé, à l'aide de la loi de Henry et d'une table ou formule connue de solubilité du gaz déterminé dans le liquide en fonction de la température, la concentration équivalente du gaz déterminé.

[0017] Préalablement à ces étapes, la méthode suivante est appliquée pour mesurer la solubilité du gaz déterminé dans le liquide de référence: un premier bidon de volume connu est préparé, contenant un volume connu du premier liquide (eau) dans lequel on mélange le ou les réactifs dans des proportions correspondant à celles du kit d'étalonnage. La réaction qui s'ensuit produit le gaz déterminé et le liquide de référence. Après cette réaction, on fait le vide dans le premier bidon de sorte à évacuer l'air et le gaz déterminé et à conserver dans ce premier bidon seulement le liquide de référence. Un second bidon de volume connu est préparé, contenant une pression connue du gaz déterminé. Les deux bidons sont mis en communication puis sont agités jusqu'à atteindre un équilibre où une partie du gaz déterminé est dissoute dans le liquide de référence et une autre partie reste sous forme gazeuse, au-dessus du liquide. A l'aide d'un capteur de pression, on mesure la pression d'équilibre du gaz déterminé à différentes températures du système. En utilisant la loi des gaz parfaits ($PV=nRT$), on en déduit ensuite, pour chaque valeur de température, le nombre de moles du gaz déterminé présent dans la phase gazeuse, puis, sur la base la quantité initiale, connue, de réactifs et du premier liquide, le nombre de moles et la concentration du gaz déterminé dissous dans le liquide de référence. En utilisant la loi de Henry, on détermine ensuite des valeurs de solubilité du gaz déterminé dans le liquide de référence en fonction de la température. Une courbe de solubilité est alors tracée et un ajustement de fonction (curve fit) est réalisé sur cette courbe, permettant d'obtenir une équation ou formule de solubilité.

[0018] Pour étalonner l'analyseur de gaz, l'utilisateur prépare d'abord la solution étalon sur la base du kit d'étalonnage dont il dispose. Pour ce faire, il introduit dans le récipient du kit destiné au mélange celui ou ceux du ou des réactifs et du premier liquide qui sont contenus dans un récipient séparé, puis ferme ce récipient à l'aide du bouchon. L'utilisateur agite ensuite le récipient pour que le ou les réactifs et le premier liquide se mélangent jusqu'à parvenir à un équilibre où une partie du gaz produit par la réaction est dissoute dans le mélange liquide issu de la réaction et une autre partie de ce gaz se situe dans la phase gazeuse, au-dessus du liquide.

[0019] Dans l'application particulière de l'invention où le gaz déterminé est du CO₂, le premier liquide (eau) et l'un des réactifs (acide citrique) sont déjà contenus dans le récipient destiné au mélange. L'autre réactif (bicarbonate de sodium) est, lui, fourni dans un tube à essai. Pour préparer la solution étalon, l'utilisateur introduit le tube à essai dans le récipient, ferme ce dernier puis le retourne et l'agite pour diluer le bicarbonate de sodium dans le mélange eau – acide citrique. Le volume occupé par le tube à essai dans le récipient est pris en compte lors de la préparation de la table de concentrations pour déterminer le volume de la phase gazeuse.

[0020] L'étalonnage proprement dit de l'analyseur de gaz est effectué en faisant analyser la solution étalon par l'analyseur de gaz. La procédure d'introduction de la solution étalon dans l'analyseur est bien-sûr propre à chaque analyseur. Dans le cas, par exemple, des analyseurs sélectifs de la marque Orbisphere, opérant par des mesures de pression partielle, on vient percer le bouchon du récipient de manière étanche avec un couteau creux relié à un tuyau. La solution étalon passe alors dans le tuyau pour s'écouler dans une chambre à l'intérieur de l'analyseur et venir en contact avec une membrane de séparation gaz – liquide. L'analyseur mesure la pression partielle et la température du gaz déterminé (par exemple le CO_2) passé à travers la membrane tandis que le liquide continue de s'écouler. Puis, en utilisant la loi de Henry et une table ou formule de solubilité qu'il contient en mémoire, l'analyseur détermine une valeur correspondante de concentration du gaz déterminé dans un liquide déterminé, comme expliqué ci-après.

[0021] Dans une première forme d'exécution de l'invention, l'analyseur est conçu ou configuré pour analyser le gaz déterminé dans un liquide autre que le liquide de référence, c'est-à-dire dans un liquide (eau, vin, bière, soda, etc.) pour l'analyse duquel l'utilisateur utilise normalement son analyseur. Dans ce cas, la table ou la formule de solubilité mémorisée dans l'analyseur correspond à cet autre liquide et la valeur de concentration indiquée par l'analyseur est en fait une valeur de concentration équivalente du gaz déterminé dans cet autre liquide. Pour étalonner l'analyseur, l'utilisateur indique donc à celui-ci la valeur de concentration équivalente inscrite dans la table pour cet autre liquide et pour la température à laquelle l'analyse a été faite. Si ces deux valeurs de concentration équivalente sont différentes, l'analyseur détermine un facteur correctif selon une procédure connue en soi, facteur correctif qui sera appliqué aux valeurs de concentration mesurées lors des prochaines analyses. Si les deux valeurs de concentration équivalente précitées sont identiques, l'analyseur en conclut qu'il est correctement étalonné et qu'il n'y a donc pas lieu de prévoir un facteur correctif. On notera que dans cette première forme d'exécution, la table pourrait ne contenir que les valeurs de concentration équivalente dans le liquide pour lequel l'analyseur est conçu ou configuré.

[0022] Dans une seconde forme d'exécution de l'invention, l'analyseur peut être réglé selon au moins deux configurations différentes, à savoir une configuration d'utilisation normale de l'analyseur, pour la mesure de concentrations du gaz déterminé dans un liquide (eau, vin, bière, soda, etc.) autre que le liquide de référence, et une configuration d'étalonnage. L'analyseur contient en mémoire une table ou formule de solubilité du gaz déterminé dans l'autre liquide en fonction de la température, utilisée dans la configuration d'utilisation normale, et une table ou formule de solubilité du gaz déterminé dans le liquide de référence en fonction de la température, utilisée dans la configuration d'étalonnage. Pour étalonner l'analyseur, l'utilisateur règle celui-ci dans la configuration d'étalonnage, fait analyser la solution étalon puis indique à l'analyseur la valeur de concentration du gaz déterminé dans le liquide de référence inscrite dans la table pour la température à laquelle l'analyse a été faite. On notera que dans cette seconde forme d'exécution, la table pourrait ne contenir que les valeurs de concentration dans le liquide de référence.

[0023] Dans une troisième forme d'exécution de l'invention, l'analyseur est conçu ou configuré pour analyser le gaz déterminé dans un liquide autre que le liquide de référence, et la composition du liquide de référence est ajustée pour que la courbe de solubilité du gaz déterminé dans ce liquide de référence en fonction de la température soit sensiblement la même que celle dans le liquide pour lequel l'analyseur est conçu ou configuré. Pour ce faire, des ingrédients sont ajoutés au premier liquide et aux réactifs avant ou lors de la préparation de la solution étalon, ingrédients qui modifieront la solubilité du gaz déterminé dans le liquide de référence. Ces ingrédients sont par exemple du sucre et/ou de l'alcool. A titre d'exemple, dans l'application particulière de l'invention où le gaz déterminé est du CO_2 obtenu en mélangeant du bicarbonate de sodium et de l'acide citrique dans de l'eau, une concentration de sucre comprise entre 20 g/l et 100 g/l et/ou une concentration d'alcool dans la plage de 2 à 10% permettent de s'approcher de la solubilité du CO_2 dans la bière (les concentrations précises de sucre et/ou d'alcool à choisir dépendant bien entendu du type de bière). Pour étalonner l'analyseur, l'utilisateur fait analyser la solution étalon puis indique à l'analyseur la valeur de concentration inscrite dans la table dans la colonne correspondant au liquide pour lequel l'analyseur est conçu ou configuré et pour la température mesurée par l'analyseur. On notera que dans cette troisième forme d'exécution, la table pourrait ne contenir que les valeurs de concentration dans le liquide pour lequel l'analyseur est conçu ou configuré.

[0024] En tenant compte de la solubilité du gaz déterminé dans le liquide de référence, comme décrit ci-dessus, la présente invention permet d'augmenter de manière significative la précision des valeurs de concentration de référence servant à l'étalonnage. On constatera notamment que, dans l'exemple donné plus haut, si l'on assimile la solution étalon à de l'eau contenant du CO_2 dissous, comme le fait souvent l'art antérieur, l'erreur commise à une température de 20°C est d'environ 4,7%, et que si l'on assimile la solution étalon à un autre liquide pour lequel l'analyseur est conçu ou configuré, comme cela est également fait parfois, l'erreur peut encore être plus importante (environ 8% dans le cas du cola à 20°C).

[0025] La présente invention a été décrite ci-dessus à titre d'exemple uniquement. Il va de soi que des modifications peuvent être faites sans sortir du cadre de l'invention. En particulier, l'invention peut être appliquée à d'autres gaz que le CO_2 , par exemple le SO_2 (dioxyde de soufre), que l'on peut obtenir par réaction entre le sulfite de sodium et l'acide citrique, ou le H_2 (hydrogène), que l'on peut obtenir par réaction entre un acide et un métal (zinc, fer, aluminium, etc.).

Revendications

1. Procédé d'étalonnage d'un appareil de mesure de la concentration d'un gaz dissous dans un liquide, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

- faire analyser par l'appareil de mesure une solution étalon obtenue en mélangeant des quantités déterminées d'un ou plusieurs réactifs et d'un premier liquide dans un récipient fermé de volume déterminé de sorte à produire par réaction ledit gaz et un second liquide différent du premier liquide jusqu'à obtenir un équilibre où une partie au moins du gaz produit est dissoute dans le second liquide, et
 - étalonner l'appareil de mesure en fonction d'une concentration du gaz mesurée par l'appareil de mesure lors de l'étape d'analyse et d'une concentration de référence du gaz associée à la solution étalon, cette concentration de référence tenant compte de la solubilité du gaz dans le second liquide.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration mesurée par l'appareil de mesure et la concentration de référence sont des concentrations du gaz dans le second liquide.
 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'appareil de mesure est un appareil qui, pour mesurer une concentration du gaz dans un liquide donné, opère par mesure de la pression partielle du gaz en équilibre avec le liquide donné puis détermination de la concentration en fonction de la pression partielle mesurée et de données de solubilité du gaz dans le liquide donné.
 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la concentration mesurée par l'appareil de mesure lors de l'étape d'analyse et la concentration de référence sont des concentrations équivalentes du gaz dans un liquide autre que le second liquide, c'est-à-dire des concentrations qui donneraient, à une température donnée, une pression partielle du gaz en équilibre avec cet autre liquide identique à la pression partielle du gaz en équilibre avec le second liquide dans la solution étalon à la même température.
 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'autre liquide est un liquide pour lequel l'appareil de mesure est conçu ou configuré.
 6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'appareil de mesure peut être réglé selon au moins une configuration d'utilisation normale, pour la mesure de concentrations du gaz dans un liquide autre que le liquide de référence, et une configuration d'étalonnage, et en ce que l'appareil de mesure contient en mémoire des données de solubilité du gaz dans l'autre liquide, utilisées dans la configuration d'utilisation normale, et des données de solubilité du gaz dans le second liquide, utilisées dans la configuration d'étalonnage.
 7. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'appareil de mesure est conçu ou configuré pour mesurer des valeurs de concentration du gaz dans un liquide autre que le second liquide, et en ce que la solution étalon contient au moins un ingrédient modifiant la solubilité du gaz dans le second liquide de sorte que cette solubilité soit sensiblement la même que la solubilité du gaz dans l'autre liquide.
 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend une étape préalable consistant à préparer la solution étalon.
 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit gaz est du dioxyde de carbone, le premier liquide est de l'eau et les réactifs sont un acide et un bicarbonate.
 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit gaz est de l'hydrogène, le premier liquide est de l'eau et les réactifs sont un acide et un métal.
 11. 11. Procédé de préparation d'un kit d'étalonnage pour l'étalonnage d'un appareil de mesure de la concentration d'un gaz dissous dans un liquide selon le procédé défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:
 - préparer un récipient de volume déterminé comportant un bouchon,
 - préparer des quantités déterminées d'un ou plusieurs réactifs et d'un premier liquide choisis pour que, mélangés entre eux dans le récipient, ils produisent par réaction une solution étalon comprenant ledit gaz dissous dans un second liquide différent du premier liquide, et
 - préparer des données de concentration de référence du gaz associées à la solution étalon, en tenant compte de la solubilité du gaz dans le second liquide.
 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'étape de préparation desdites données consiste à préparer une table contenant des valeurs de concentration équivalente du gaz dans au moins un liquide autre que le second liquide en fonction de la température, chaque valeur de concentration équivalente correspondant à une pression du gaz en équilibre avec l'autre liquide identique à la pression du gaz en équilibre avec le second liquide dans la solution étalon à la même température.
 13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que pour déterminer la solubilité du gaz dans le second liquide, les étapes suivantes sont mises en œuvre:
 - mélanger dans un premier récipient de volume connu des quantités connues du ou des réactifs et du premier liquide dans des proportions correspondant à celles du kit d'étalonnage pour générer une réaction produisant ledit gaz et le second liquide,
 - faire le vide dans le premier récipient de sorte à conserver dans ce premier récipient seulement le second liquide,
 - préparer un second récipient de volume connu, contenant une pression connue dudit gaz,

- mettre en communication les premier et second récipients puis les agiter jusqu'à atteindre un équilibre où une partie dudit gaz est dissoute dans le second liquide et une autre partie reste sous forme gazeuse,
 - mesurer la pression d'équilibre dudit gaz à différentes températures,
 - déduire de cette pression d'équilibre et de la quantité de réactifs et du premier liquide la concentration dudit gaz dissous dans le second liquide puis, en utilisant la loi de Henry, des valeurs de solubilité dudit gaz dans le second liquide en fonction de la température.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que ledit gaz est du dioxyde de carbone, le premier liquide est de l'eau et les réactifs sont un acide et un bicarbonate.
 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que ledit gaz est de l'hydrogène, le premier liquide est de l'eau et les réactifs sont un acide et un métal.
 16. Kit d'étalonnage pour l'étalonnage d'un appareil de mesure de la concentration d'un gaz dissous dans un liquide selon le procédé défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend:
 - un récipient de volume déterminé comportant un bouchon,
 - des quantités déterminées d'un ou plusieurs réactifs et d'un premier liquide choisis pour que, mélangés entre eux dans le récipient, ils produisent par réaction une solution étalon comprenant ledit gaz dissous dans un second liquide différent du premier liquide, et
 - des données de concentration de référence du gaz associées à la solution étalon, ces données tenant compte de la solubilité du gaz dans le second liquide.
 17. Kit d'étalonnage selon la revendication 16, caractérisé en ce que lesdites données sont sous la forme d'une table contenant des valeurs de concentration équivalente du gaz dans au moins un liquide autre que le second liquide en fonction de la température, chaque valeur de concentration équivalente correspondant à une pression du gaz en équilibre avec l'autre liquide identique à la pression du gaz en équilibre avec le second liquide dans la solution étalon à la même température.