МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 31371.2— 2020 (ISO 6974-2:2012)

ГАЗ ПРИРОДНЫЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОЦЕНКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Часть 2

Вычисление неопределенности

(ISO 6974-2:2012, Natural gas — Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography — Part 2: Uncertainty calculations, MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2020

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Публичным акционерным обществом «Газпром» и Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 52 «Природный и сжиженные газы»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 29 мая 2020 г. № 130-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 24 сентября 2020 г. № 678-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 31371.2—2020 (ISO 6974-2:2012) введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2021 г.

5 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ISO 6974-2:2012 «Газ природный. Определение состава и связанной с ним неопределенности газовой хроматографией. Часть 2. Вычисление неопределенности» («Natural gas — Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography — Part 2: Uncertainty calculations», MOD) путем:

- замены в подразделе 4.2 нижнего индекса «wms» на «гсо» для учета особенностей межгосударственной стандартизации, который выделен в тексте курсивом;
- введения в подпункт 5.3.2.2 дополнительного примечания 3, содержащего формулу для вычисления значений абсолютной неопределенности относительных коэффициентов чувствительности для исключения ошибок при проведении вычислений по формуле (4), и ссылки на это примечание в подпункте 5.3.2.4 [перечисление h)], выделенных в тексте полужирным курсивом;
- исключения из раздела «Библиография» документов, на которые отсутствуют ссылки в тексте стандарта.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (подраздел 3.6).

Сведения о соответствии ссылочных межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте, приведены в дополнительном приложении ДА

6 ВЗАМЕН ГОСТ 31371.2—2008 (ИСО 6974-2:2001)

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© ISO, 2012 — Все права сохраняются
© Стандартинформ, оформление, 2020

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 1
4 Обозначения 1
4.1 Символы 1
4.2 Нижние индексы 2
5 Вычисление неопределенности 2
5.1 Общие положения 2
5.2 Принципы 5
5.3 Этап 9. Вычисление неопределенности молярной доли. 5
5.4 Этап 10. Вычисление расширенной неопределенности значения молярной доли 10
Приложение А (справочное) Вычисление неопределенности откорректированных значений молярной доли компонентов при определении содержания метана по разности. 11
Приложение В (обязательное) Неопределенности относительных коэффициентов чувствительности . . . 12
Приложение С (справочное) Альтернативный метод вычисления неопределенности неизвестного значения 13
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте 15
Библиография 16

Введение

Настоящий стандарт входит в серию стандартов ГОСТ 31371 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности». Серия стандартов ГОСТ 31371 распространяется на методы анализа природного газа, а также методы вычисления молярной доли компонентов и неопределенностей. Серия стандартов разработана для определения содержания H_2, He, O_2, N_2, CO_2 и углеводородов как отдельных компонентов или как группы, например общее число для углеводородов выше C_5 определено как C_{6+}. Эти методы применимы для ряда задач, например градуировки с использованием газовых смесей, предоставления данных о составе природного газа и оценки неопределенности, которые будут использоваться при вычислении теплоты сгорания и других аддитивных физических свойств газа. Детальное рассмотрение этих задач представлено в последующих частях серии ГОСТ 31371.

В ГОСТ 31371.1 приведены общие рекомендации по вычислению молярной доли компонентов природного газа с использованием одного из методов газовой хроматографии, описанных в последующих частях серии ГОСТ 31371. В ГОСТ 31371.1 также описаны все необходимые этапы проведения анализа, включая определение структуры анализа, рабочего диапазона и аналитической процедуры.

В ГОСТ 31371.2 описаны этапы, необходимые для вычисления неопределенности молярной доли компонентов природного газа, определяемой методом газовой хроматографии.

Последующие части серии стандартов распространяются на различные методы газовой хроматографии. Эти методы охватывают как повседневную практику измерений в лабораторных условиях, так и проведение онлайн-измерений.

Предполагают, что ГОСТ 31371.2 будет использоваться вместе с ГОСТ 31371.1 и способами анализа последующих частей серии стандартов.

В ГОСТ 31371.1 (подраздел 5.5) указаны подходы к нормализации для вычисления нормализованного значения молярной доли из измеренных значений молярной доли. При использовании обычной нормализации при многоступенчатых измерениях без использования бридж-компонентов неопределенности вычисленных значений молярной доли будут завышенными. Если требуется более точная оценка неопределенности, используют альтернативный подход к нормализации с применением обобщенного метода наименьших квадратов (МНК), который описан в ГОСТ 31371.1, приложение А. Другие альтернативные подходы используют для вычисления нормализованных значений молярной доли, включая метод определения содержания метана по разности (см. ГОСТ 31371.1, приложение В) и гармонизации данных [1].

Поправка к ГОСТ 31371.2—2020 (ISO 6974-2:2012) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Вычисление неопределенности

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения

(ИУС № 1 2021 г.)

Поправка к ГОСТ 31371.2—2020 (ISO 6974-2:2012) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Вычисление неопределенности

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Таблица согласования	—	Азербайджан | AZ | Азстандарт

(ИУС № 9 2023 г.)

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

ГАЗ ПРИРОДНЫЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОЦЕНКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Часть 2

Вычисление неопределенности

Natural gas. Determination of composition by gas chromatography method with evaluation of uncertainty. Part 2. Uncertainty calculations

Дата введения — 2021—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает процедуру вычисления неопределенности молярной доли каждого компонента природного газа, определяемой в соответствии с ГОСТ 31371.1.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 31371.1—2020 (ISO 6974-1:2012) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Общие указания и определение состава

ГОСТ 34100.3—2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (gost.e-ecolog.ru о указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 31371.1.

4 Обозначения

В настоящем стандарте использованы следующие обозначения:

4.1 Символы

b_z — параметры (коэффициенты) аналитической функции (z = 0, 1, 2 или 3);

$\overline{b}_z$ — средние параметры функции регрессии (по методу нормализации среднего);

Издание официальное

C_i — коэффициент чувствительности;
k — коэффициент охвата;
K — относительный коэффициент чувствительности;
n_i — общее число компонентов (определенных прямым и косвенным методами, исключая прочие компоненты);
n_j — общее число эталонных газов/газовых смесей;
n_l — общее число ввода пробы (и, следовательно, общее число откликов);
s — стандартное отклонение;
T — сумма исходных значений молярной доли всех компонентов;
$u(\ldots)$ — стандартная неопределенность (обозначение физической величины в скобках);
$U(\ldots)$ — расширенная неопределенность (обозначение физической величины в скобках);
x — нормализованное значение молярной доли;
x^* — исходное измеренное значение молярной доли;
x' — молярная доля, вычисленная при определении содержания метана по разности (см. приложение А);
$\hat{x}$ — установленное значение молярной доли (см. приложение С);
y — инструментальный отклик указанного анализируемого компонента;
$\overline{y}$ — средний инструментальный отклик (по методу нормализации среднего);
$\hat{y}$ — установленный инструментальный отклик (см. приложение С);
Y — инструментальный отклик (см. приложение С);
α — свободный член функции градуировки первого порядка (см. приложение С);
β — градиент функции градуировки первого порядка (см. приложение С);
γ — градиент градуировочной кривой (см. приложение С);
$\overline{\delta}$ — среднее значение распределения ошибок от нелинейности.

4.2 Нижние индексы

cal — градуировочный (см. приложение А);
i — компонент;
ind — компоненты или группы компонентов, анализируемые методом косвенных измерений;
j — номер эталонного газа/газовой смеси;
l — номер ввода пробы;
oc — прочие компоненты;
p, q — индексы, обозначающие коэффициент регрессии;
ref — сравнительный (компонент или давление);
s — индекс, обозначающий компонент;
гсо — стандартный образец утвержденного типа (эталон сравнения, разрядный рабочий эталон).

5 Вычисление неопределенности

5.1 Общие положения

Процедура подготовки газового хроматографа для проведения анализа природного газа состоит из этапов, графически представленных в виде блок-схем на рисунках 1 и 2.

Этапы с 1 по 8 описаны в ГОСТ 31371.1. Настоящий стандарт описывает этапы 9 и 10.

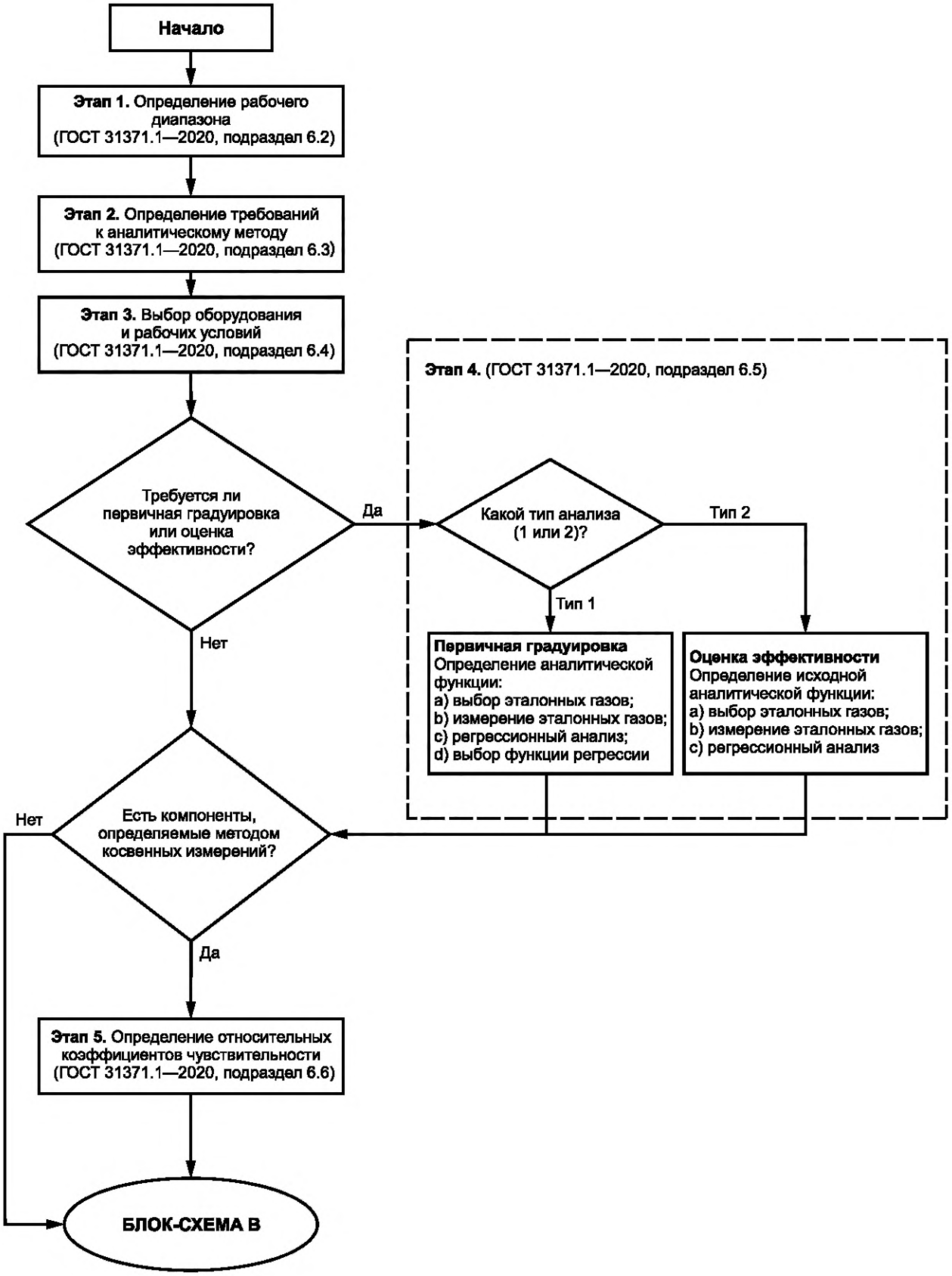

Рисунок 1 — Процедура определения молярной доли и неопределенности — этапы 1—5 *(блок-схема А)*

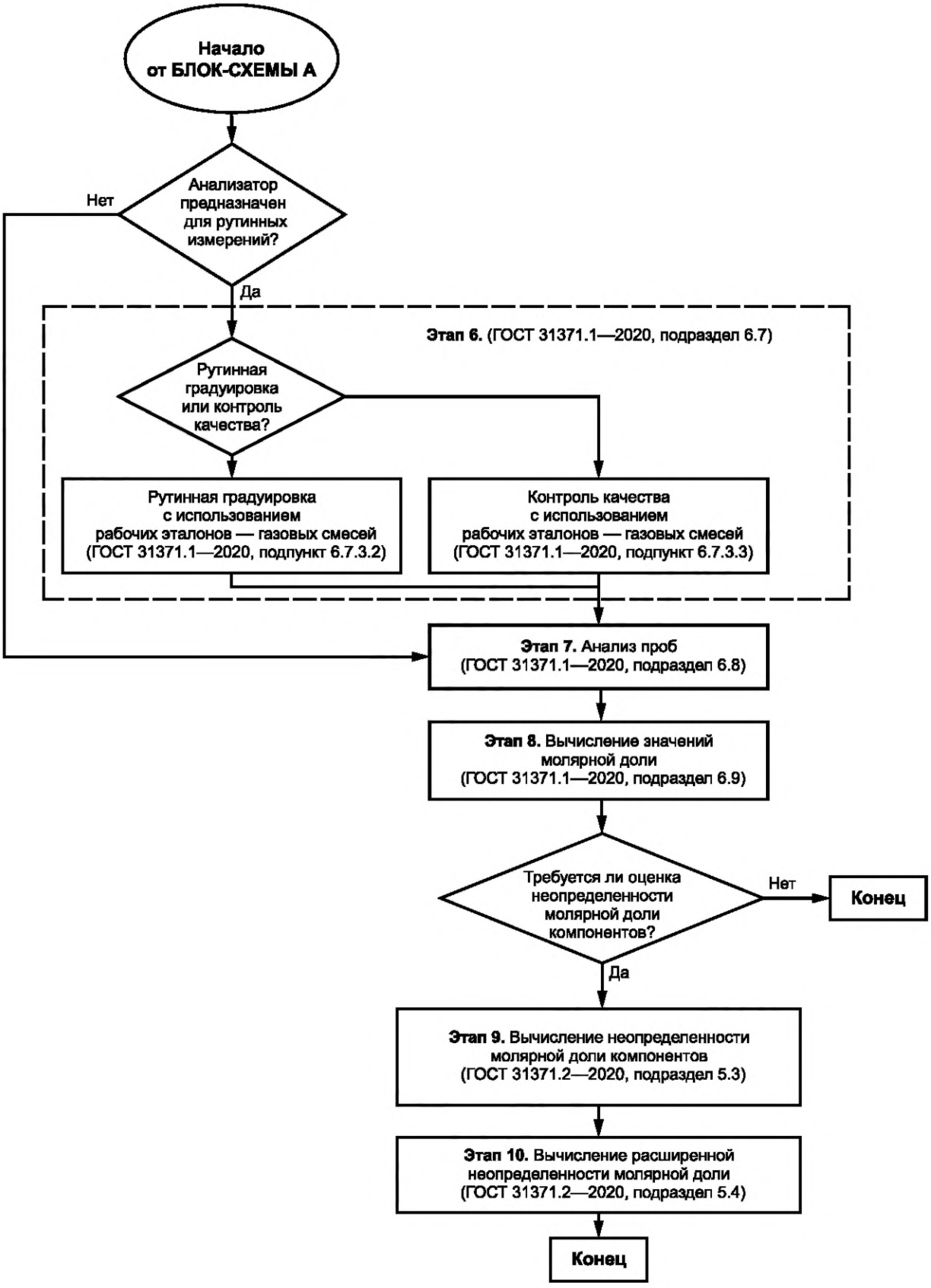

Рисунок 2 — Процедура определения молярной доли и неопределенности — этапы 6—10 *(блок-схема В)*

5.2 Принципы

Неопределенности, относящиеся к молярной доле компонента, вычисляют в соответствии с ГОСТ 34100.3.

Для анализа по типу 1 в соответствии с ГОСТ 31371.1 вычисление неопределенности включает случайные и систематические неопределенности от трех основных источников: неопределенность аттестованных ГСО, неопределенность результатов анализа и неопределенность процедуры обработки данных.

Для анализа по типу 2 в соответствии с ГОСТ 31371.1 вычисление неопределенности включает в себя как случайные, так и систематические ошибки, обусловленные предположением о линейности градуировочной характеристики, проходящей через начало координат, и систематические ошибки, определенные по результатам первоначальной оценки эффективности.

В 5.3 описаны методы оценки неопределенности нормализованных значений молярной доли, вычисленных из измеренных значений молярной доли с использованием метода обычной нормализации. В приложении А приведен метод, который используют при определении содержания метана по разности (см. ГОСТ 31371.1—2020, приложение В).

В ГОСТ 31371.1 рекомендовано использование обобщенного метода наименьших квадратов (МНК) для вычисления нормализованных значений молярной доли. Однако в некоторых случаях может быть приемлем альтернативный подход с использованием обычного метода наименьших квадратов, и вычисление неопределенности нормализованных значений молярной доли в данном случае описано в приложении С.

5.3 Этап 9. Вычисление неопределенности молярной доли

5.3.1 Выбор используемых формул

5.3.1.1 Общие положения

Формулы для вычисления неопределенности значений молярной доли на этом этапе приведены в 5.3.2 и 5.3.3. Приведенные формулы определены исходя из трехэтапного процесса, описанного в 5.3.1.2—5.3.1.4.

При выборе формул следует учитывать следующие положения:

a) при использовании метода нормализации среднего (см. 5.3.2) для каждого анализируемого объекта вычисляют:

1) среднее значение выходного сигнала анализатора от всех вводов пробы;
2) исходное измеренное значение молярной доли;
3) нормализованное значение молярной доли;

b) при использовании метода пошаговой нормализации (см. 5.3.3) для каждого анализируемого компонента вычисляют:

1) исходное измеренное значение молярной доли для каждого ввода пробы;
2) нормализованное значение молярной доли для каждого ввода пробы;
3) среднее нормализованное значение молярной доли.

5.3.1.2 Этап 1

Неопределенность исходных измеренных значений молярной доли для компонентов, определяемых методом прямых измерений, вычисляют, используя соответствующие формулы, выбранные из таблицы 1.

Таблица 1 — Формулы для вычисления неопределенности измеренного значения молярной доли для компонентов, определенных методом прямых измерений

Метод нормализации	Формула		
	Анализ по типу 1	Анализ по типу 2	
		без корректировки влияния нелинейности	с корректировкой влияния нелинейности
Нормализация среднего	Формула (1)	Формула (2)	Формула (3)
Пошаговая нормализация	Формула (12)	Формула (13)	Формула (14)

5.3.1.3 Этап 2

Неопределенность измеренных значений молярной доли для любых дополнительных компонентов, определенных методом косвенных измерений, вычисляют, используя соответствующие формулы, выбранные из таблицы 2.

Таблица 2 — Формулы для вычисления неопределенности измеренного значения молярной доли для компонентов, определенных методом косвенных измерений

Метод нормализации	Формула (анализы по типу 1 и по типу 2)
Нормализация среднего	Формула (4)
Пошаговая нормализация	Формула (15)

5.3.1.4 Этап 3

Неопределенность нормализованных значений молярной доли для всех компонентов вычисляют, используя соответствующие формулы, выбранные из таблицы 3.

Таблица 3 — Формулы для вычисления неопределенности нормализованного значения молярной доли для всех компонентов

Метод нормализации	Формула (анализы по типу 1 и по типу 2)
Нормализация среднего	Формула (5)
Пошаговая нормализация	Формула (16)

5.3.2 Вычисление неопределенности значений молярной доли компонента. Метод нормализации среднего

5.3.2.1 Общие положения

Метод нормализации среднего используют в 5.3.2.2—5.3.2.4 для вычисления неопределенности значений молярной доли компонентов, определенных в соответствии с ГОСТ 31371.1—2020 (пункт 6.9.2).

5.3.2.2 Неопределенность исходных измеренных значений молярной доли

Для анализов по типу 1 в соответствии с ГОСТ 31371.1 неопределенность измеренных значений молярной доли компонентов вычисляют по формуле

$$u^2\left(x_i^*\right)=\sum_{p=0}^{p=3}\sum_{q=0}^{q=3}\left[C_i\left(x_i^*,\overline{b_{p,i}}\right)C_i\left(x_i^*,\overline{b_{q,i}}\right)u\left(\overline{b_{p,i},b_{q,i}}\right)\right]+\left[C_i\left(x_i^*,\overline{y_i}\right)\right]^2u^2\left(\overline{y_i}\right). \quad (1)$$

Для анализов по типу 2 в соответствии с ГОСТ 31371.1 неопределенность измеренных значений молярной доли компонентов вычисляют по формуле

$$u^2\left(x_i^*\right)=\left(x_i^*\right)^2\left\{\left[\frac{u\left(\overline{b_{1,i}}\right)}{\overline{b_{1,i}}}\right]^2+\left[\frac{u\left(\overline{y_i}\right)}{\overline{y_i}}\right]^2\right\}. \quad (2)$$

Для анализов по типу 2 в соответствии с ГОСТ 31371.1, если в усредненные исходные измеренные значения молярной доли вносят корректировку, учитывающую неопределенность от нелинейности откликов анализатора [см. ГОСТ 31371.1—2020 (пункт 6.9.4)], то в формулу (2) вводят дополнительный член, учитывающий неопределенность коррекции $\delta(x_i^*)$, по формуле (3).

Примечание 1 — Этот подход соответствует ГОСТ 34100.3—2017, F.2.4.5 приложения F.

$$u^2\left(x_i^*\right)=\left(x_i^*\right)^2\left\{\left[\frac{u\left(\overline{b_{1,i}}\right)}{\overline{b_{1,i}}}\right]^2+\left[\frac{u\left(\overline{y_i}\right)}{\overline{y_i}}\right]^2+\frac{\overline{u^2\left[\delta\left(x_i^*\right)\right]}+u^2\left(\overline{\delta}_i\right)+\overline{\delta}_i^2}{n_l}\right\}. \quad (3)$$

Последнее слагаемое в формуле (3) $\overline{\delta}_i^2$ включают, только если среднее измеренное значение молярной доли остается неоткорректированным [см. ГОСТ 31371.1—2020 (пункт 6.9.4)].

- $\overline{u^2\left[\delta(x_i^*)\right]}$ — стандартное отклонение среднего значения поправок по аналитическому диапазону измерений, а

- $u^2(\overline{\delta}_i)$ — стандартное отклонение среднего значения дополнительного члена.

Примечание 2 — Этот подход соответствует ГОСТ 34100.3—2017, F.2.4.5 приложения F.

Неопределенность измеренных значений молярной доли любых компонентов, определенных методом косвенных измерений, вычисляют исходя из неопределенности измеренного значения молярной доли сравнительного компонента в соответствии с формулами (1)—(3), используя следующую формулу:

$$u^2\left(x^*_{\text{ind},i}\right) = \left(x^*_{\text{ind},i}\right)^2 \left\{ \left[\frac{u\left(x^*_{\text{ref}}\right)}{x^*_{\text{ref}}}\right]^2 + \left[\frac{u\left(\overline{y_{\text{ind},i}}\right)}{\overline{y_{\text{ind},i}}}\right]^2 + \left[\frac{u\left(\overline{y_{\text{ref}}}\right)}{\overline{y_{\text{ref}}}}\right]^2 + \frac{\left[\frac{u\left(K_i\right)}{K_i}\right]^2}{n_l} \right\}. \quad (4)$$

Примечание 3 — При вычислении $u^2(x^*_{ind,i})$ следует использовать абсолютные значения неопределенности $u(K_i)$, вычисляемые по формуле $u(K_i) = \frac{K_i \cdot u_0(K_i)}{100}$, где $u_0(K_i)$ — относительная стандартная неопределенность относительных коэффициентов чувствительности, указанная в приложении В.

5.3.2.3 Неопределенность нормализованного значения молярной доли

Неопределенность нормализованного значения молярной доли вычисляют по формуле

$$u^2\left(x_i\right) = \sum_{s=1}^{s=n_i} \left\{\left[C_i\left(x_i, x^*_s\right)\right]^2 u^2\left(x^*_s\right)\right\} + \left[C_i\left(x_i, x_{\text{oc}}\right)\right]^2 u^2\left(x_{\text{oc}}\right). \quad (5)$$

5.3.2.4 Входные данные:

a) $u(\overline{y_i})$ оценивают по стандартным отклонениям s от n_l откликов, полученных при анализе образца, по формуле

$$u\left(\overline{y_i}\right) = \frac{s\left(y_{i,l}\right)}{\sqrt{n_l}}. \quad (6)$$

Если используют методику многоступенчатых измерений с «бриджингом», то дают оценку $u(\overline{y}_i)$ для каждого соответствующего компонента с учетом среднеквадратического отклонения (СКО) среднего значения из ряда n_l откликов, вычисленных по ГОСТ 31371.1—2020, формула (8).

Использование среднего значения и СКО среднего значения в качестве оценок искомых статистических данных основано на предположении, что наблюдения откликов не коррелированы со временем. Использование очень большого числа повторяющихся измерений может сделать это предположение неоправданным, и поэтому этого следует избегать [см. ГОСТ 34100.3—2017 (пункт 4.2.7)];

b) $u(\overline{b_{p,i}}, \overline{b_{q,i}})$ оценивают для анализов по типу 1 в соответствии с ГОСТ 31371.1 как значения $\frac{u(b_{p,i}, b_{q,i})}{\sqrt{n_l}}$, полученные при определении аналитической функции с использованием обобщенного метода наименьших квадратов (МНК). Использование стандартных образцов утвержденного типа (ГСО) для построения градуировочной кривой при анализе по типу 1 [см. ГОСТ 31371.1—2020, формула (5)], скорее всего, приведет к дополнительной неопределенности. На это необходимо обращать внимание;

c) $u^2(\overline{b_{1,i}})$ оценивают для анализа по типу 2 в соответствии с ГОСТ 31371.1 из неопределенностей среднего из ряда откликов на ГСО совместно с неопределенностями молярной доли ГСО, используя следующую формулу:

$$u^2\left(\overline{b_{1,i}}\right) = \frac{\overline{b_{1,i}}^2 \left\{\left[\frac{u\left(\overline{y_{i,\text{ГСО}}}\right)}{\overline{y_{i,\text{ГСО}}}}\right]^2 + \left[\frac{u\left(x_{i,\text{ГСО}}\right)}{x_{i,\text{ГСО}}}\right]^2\right\}}{n_l}; \quad (7)$$

d) коэффициенты чувствительности для исходного измеренного значения молярной доли по отношению к среднему отклику на анализируемую пробу $C_i(x_i^*, \overline{y_i})$ вычисляют как производную формулы (9) ГОСТ 31371.1—2020

$$C_i\left(x_i^*, \overline{y_i}\right) = \frac{\partial x_i^*}{\partial \overline{y_i}} = \sum_{p=0}^{p=3}\left[p \cdot \overline{b_{p,i}}\left(\overline{y_i}\right)^{p-1}\right]; \quad \textbf{(8)}$$

e) коэффициенты чувствительности для исходного измеренного значения молярной доли по отношению к коэффициентам аналитической функции $C_i(x_i^*, \overline{b_{p,i}})$ вычисляют как производную формулы (9) ГОСТ 31371.1—2020

$$C_i\left(x_i^*, \overline{b_{p,i}}\right) = \frac{\partial x_i^*}{\partial \overline{b_{p,i}}} = \left(\overline{y_i}\right)^p; \quad (9)$$

f) коэффициенты чувствительности для молярной доли по отношению к измеренным значениям молярной доли вычисляют как производную формулы (11) ГОСТ 31371.1—2020:

$$C_i\left(x_i, x_s^*\right) = \frac{\partial x_i}{\partial x_s^*} = \frac{T - x_i^*}{T^2}\left(1 - x_{\text{ос}}\right) \text{ (если } i = s\text{)};$$

$$C_i\left(x_i, x_s^*\right) = \frac{\partial x_i}{\partial x_s^*} = \frac{-x_i^*}{T^2}\left(1 - x_{\text{ос}}\right) \text{ (если } i \neq s\text{)}, \quad (10)$$

где T — это так называемая ненормализованная сумма, $T = \sum_{i=1}^{n_i} x_i^*$;

g) коэффициенты чувствительности для молярной доли по отношению к значениям молярной доли прочих компонентов вычисляют как производную формулы (11) ГОСТ 31371.1—2020

$$C_i\left(x_i, x_{\text{ос}}\right) = \frac{\partial x_i}{\partial x_{\text{ос}}} = -\frac{x_i^*}{T}; \quad (11)$$

h) значения $u(K_i)$ для пламенно-ионизационных детекторов (ПИД) и детекторов по теплопроводности (ДТП) приведены в приложении В ***(см. примечание 3 к подпункту 5.3.2.2)***.

5.3.3 Вычисление неопределенности значений молярной доли компонента при использовании метода пошаговой нормализации

5.3.3.1 Общие положения

Метод пошаговой нормализации используют в 5.3.3.2—5.3.3.4 для вычисления неопределенности значений молярной доли компонентов, определенных в соответствии с ГОСТ 31371.1—2020 (пункт 6.9.3).

5.3.3.2 Неопределенность исходных измеренных значений молярной доли

Для анализов по типу 1 в соответствии с ГОСТ 31371.1 неопределенность измеренных значений молярной доли вычисляют по формуле

$$u^2\left(x_{i,l}^*\right) = \sum_{p=0}^{p=3}\sum_{q=0}^{q=3}\left[C_i\left(x_{i,l}^*, b_{p,i,l}\right)C_i\left(x_{i,l}^*, b_{q,i,l}\right)u\left(b_{p,i,l}, b_{q,i,l}\right)\right] + \left[C_i\left(x_{i,l}^* y_{i,l}\right)\right]^2 u^2\left(y_{i,l}\right). \quad (12)$$

Для анализов по типу 2 в соответствии с ГОСТ 31371.1 неопределенность измеренных исходных значений молярной доли вычисляют, используя следующую формулу:

$$u^2\left(x_{i,l}^*\right) = \left(x_{i,l}^*\right)^2\left\{\left[\frac{u\left(b_{1,i,l}\right)}{\overline{b_{1,i,l}}}\right]^2 + \left[\frac{u\left(y_{i,l}\right)}{\overline{y_{i,l}}}\right]^2\right\}. \quad (13)$$

Для анализов по типу 2 в соответствии с ГОСТ 31371.1, если в измеренные значения молярной доли внесена поправка, учитывающая неопределенность от нелинейности откликов анализатора

[см. ГОСТ 31371.1—2020 (пункт 6.9.4)], то в формулу (13) вводят дополнительный член $\delta(x_i^*)$, учитывающий неопределенность коррекции, и в этом случае используют следующую формулу:

$$u^2\left(x_{i,l}^*\right) = \left(x_{i,l}^*\right)^2 \left\{ \left[\frac{u\left(b_{1,i,l}\right)}{\overline{b_{1,i,l}}} \right]^2 + \left[\frac{u\left(y_{i,l}\right)}{\overline{y_{i,l}}} \right]^2 + \overline{u^2\left[\delta\left(x_i^*\right)\right]} + u^2\left(\overline{\delta}_i\right) + \overline{\delta}_i^2 \right\}. \quad (14)$$

Последнее слагаемое в формуле (14) $\overline{\delta}_i^2$ включают только в случае, если измеренное значение молярной доли остается неоткорректированным [см. ГОСТ 31371.1—2020 (пункт 6.9.4)].

Вычисляют неопределенность измеренных значений молярной доли любых компонентов, определенных методом косвенных измерений исходя из неопределенности измеренного значения молярной доли сравнительного компонента в соответствии с формулами (12)—(14), используя следующую формулу:

$$u^2\left(x_{\text{ind},i}^*\right) = \left(x_{\text{ind},i}^*\right)^2 \left\{ \left[\frac{u\left(x_{\text{ref},1}^*\right)}{x_{\text{ref},1}^*} \right]^2 + \left[\frac{u\left(y_{\text{ind},i,l}\right)}{\overline{y_{\text{ind},i,l}}} \right]^2 + \left[\frac{u\left(y_{\text{ref},1}\right)}{\overline{y_{\text{ref},1}}} \right] + \left[\frac{u\left(K_i\right)}{K_i} \right]^2 \right\}. \quad \textbf{(15)}$$

5.3.3.3 Неопределенность нормализованного значения молярной доли

Неопределенность нормализованного значения молярной доли вычисляют по формуле

$$u^2\left(\overline{x_i}\right) = \frac{\sum_{l=1}^{l=n_l} \left[\sum_{s=1}^{s=n_i} \left\{ \left[C_i\left(x_{i,l}, x_{s,l}^*\right) \right]^2 u^2\left(x_{s,l}^*\right) \right\} + \left[C_i\left(x_{i,l}, x_{\text{oc}}\right) \right]^2 u^2\left(x_{\text{oc}}\right) \right]}{n_l^2}. \quad (16)$$

5.3.3.4 Дополнительные входные данные:

a) $u(y_{i,l})$ оценивают по стандартным отклонениям s от l откликов при анализе пробы. Если используют метод многоступенчатых измерений с «бриджингом», оценку $u(y_{i,l})$ для каждого соответствующего компонента определяют исходя из стандартного отклонения набора n_l откликов, полученных в соответствии с ГОСТ 31371.1—2020, формула (12);

b) $u(b_{p,i,l}, b_{q,i,l})$ для анализов по типу 1 оценивают в соответствии с ГОСТ 31371.1 как значения $u(b_{p,i}, b_{q,i})$, полученные при определении градуировочной кривой с использованием обобщенного метода наименьших квадратов (МНК). Использование ГСО для построения градуировочной кривой при проведении анализа по типу 1 [см. ГОСТ 31371.1—2020, формула (5)], скорее всего, приведет к дополнительной неопределенности. На это необходимо обращать внимание;

c) $u^2(b_{1,i,l})$ для анализа по типу 2 оценивают в соответствии с ГОСТ 31371.1 исходя из неопределенности средних значений откликов на ГСО с учетом неопределенности значений молярной доли компонентов в ГСО, используя следующую формулу:

$$u^2\left(b_{1,i,l}\right) = b_{1,i,l}^2 \left[\left(\frac{u\left(\overline{y_{i,\text{ГСО}}}\right)}{\overline{y_{i,\text{ГСО}}}} \right)^2 + \left(\frac{u\left(x_{i,\text{ГСО}}\right)}{x_{i,\text{ГСО}}} \right)^2 \right]; \quad (17)$$

d) коэффициенты чувствительности для исходного измеренного значения молярной доли по отношению к отклику на анализируемую пробу $C_i(x_{i,l}^*, y_{i,l})$ вычисляют как производную формулы (13) ГОСТ 31371.1—2020

$$C_i\left(x_{i,l}^*, y_{i,l}\right) = \frac{\partial x_{i,l}^*}{\partial y_{i,l}} = \sum_{p=0}^{p=3} \left[p \cdot b_{p,i,l} \left(y_{i,l}\right)^{p-1} \right]; \quad (18)$$

e) коэффициенты чувствительности для исходного измеренного значения молярной доли по отношению к коэффициентам аналитической функции $C_i(x_{i,l}^*, b_{p,i,l})$ вычисляют как производную формулы (13) ГОСТ 31371.1—2020

$$C_i\left(x^*_{i,l}, b_{p,i,l}\right) = \frac{\partial x^*_{i,l}}{\partial b_{p,i,l}} = \left(y_{i,l}\right)^p; \quad (19)$$

f) коэффициенты чувствительности для значения молярной доли по отношению к измеренным значениям молярной доли вычисляют как производную формулы (11) ГОСТ 31371.1—2020:

$$C_i\left(x_{i,l}, x^*_{s,l}\right) = \frac{\partial x_{i,l}}{\partial x^*_{s,l}} = \frac{T_i - x^*_{i,l}}{T_l^2}\left(1 - x_{\text{ос}}\right) \text{ (если } i = s\text{)};$$

$$C_i\left(x_{i,l}, x^*_{s,l}\right) = \frac{\partial x_{i,l}}{\partial x^*_{s,l}} = \frac{-x^*_{i,l}}{T_l^2}\left(1 - x_{\text{ос}}\right) \text{ (если } i \neq s\text{)}, \quad (20)$$

где T — это так называемая ненормализованная сумма, $T_l = \sum_{i=1}^{n_i} x^*_{i,l}$;

g) коэффициенты чувствительности для значения молярной доли по отношению к значению молярной доли прочих компонентов (см. ГОСТ 31371.1—2020, пункт 3.4,) вычисляют как производную формулы (15) ГОСТ 31371.1—2020

$$C_i\left(x_{i,l}, x_{\text{ос}}\right) = \frac{\partial x_{i,l}}{\partial x_{\text{ос}}} = -\frac{x^*_{i,l}}{T_l}. \quad (21)$$

5.4 Этап 10. Вычисление расширенной неопределенности значения молярной доли

Расширенную неопределенность $U(x_i)$ нормализованных значений молярной доли компонентов вычисляют путем умножения $u(x_i)$ на соответствующий коэффициент охвата по формуле

$$U(x_i) = k \cdot u(x_i). \quad (22)$$

Примечание — Обычно используют коэффициент охвата $k = 2$, соответствующий доверительной вероятности 95 %.

Приложение А
(справочное)

Вычисление неопределенности откорректированных значений молярной доли компонентов при определении содержания метана по разности

А.1 Общие положения

В настоящем приложении приведена процедура вычисления неопределенности откорректированных значений молярной доли компонентов при использовании метода определения содержания метана по разности, описанного в ГОСТ 31371.1—2020, приложение В.

А.2 Вычисление неопределенности для метода определения метана по разности

Для всех компонентов, включая метан, стандартную неопределенность молярной доли x_i' вычисляют по формуле

$$u(x_i') = \sqrt{s^2(x_i') + u_{\text{град}}^2(x_i')}, \quad (A.1)$$

где $s(x_i')$ — стандартное отклонение многократно измеренных обработанных значений молярной доли в точке x_i';
$u_{\text{град}}(x_i')$ — неопределенность градуировки в точке x_i'.

Для компонентов, кроме метана, неопределенность градуировочной характеристики $u_{\text{град}}(x_i')$ определяют в соответствии с ГОСТ 31371.1—2020 (пункт 6.5) (см. рисунок 1, этап 4).

Для метана неопределенность градуировочной характеристики вычисляют по формуле

$$u_{\text{град}}(x_1') = \sqrt{\sum_{i=2}^{n_i} u_{\text{град}}^2(x_i')}. \quad (A.2)$$

Формула (А.1) применима к молярной доле, полученной в результате одного анализа. Если значения молярной доли компонентов являются средними значениями из n_l-повторных измерений, то стандартную неопределенность вычисляют по формуле

$$u(x_i') = \sqrt{\frac{s^2(x_i')}{n_l} + u_{\text{град}}^2(x_i')}. \quad (A.3)$$

Приложение В
(обязательное)

Неопределенности относительных коэффициентов чувствительности

В.1 Неопределенность относительных коэффициентов чувствительности для пламенно-ионизационных детекторов (ПИД)

Относительная стандартная неопределенность относительных коэффициентов чувствительности для ПИД, приведенных в ГОСТ 31371.1—2020 (таблица С.1, приложение С), принимается равной 2 % [2]. Альтернативные значения могут быть использованы, если они определены в процессе тщательно проверенных экспериментальных процедур.

Примечание — Метод определения относительных коэффициентов чувствительности для ПИД приведен в ГОСТ 31371.1—2020 (С.1, приложение С).

В.2 Неопределенность относительных коэффициентов чувствительности для детекторов по теплопроводности (ДТП)

Относительная стандартная неопределенность относительных коэффициентов чувствительности для ДТП, приведенных в ГОСТ 31371.1—2020 (таблица С.2, приложение С), принимается равной 10 % [2]. Альтернативные значения могут быть использованы, если они определены в процессе тщательно проверенных экспериментальных процедур.

Примечание — Метод определения относительных коэффициентов чувствительности для ДТП приведен в ГОСТ 31371.1—2020 (С.2, приложение С).

Приложение С
(справочное)

Альтернативный метод вычисления неопределенности неизвестного значения

В настоящем приложении представлена методика [3], альтернативная обобщенному методу наименьших квадратов (см. ГОСТ 31371.1—2020, пункт 6.5.5). Она является наиболее простой для вычисления. Чтобы сохранить простоту этой альтернативной методики, она может быть применима в том случае, когда функции анализа и градуировки могут быть аппроксимированы в форме полинома первого порядка.

Рассмотрим набор данных точек (x_i, y_i), образующих градуировочную кривую первого порядка, где x_i — молярная доля компонента в каждом ГСО и y_i — отклик прибора. Градуировочная функция первого порядка может быть представлена в виде следующей формулы:

$$y_i = \beta x_i + \alpha, \tag{С.1}$$

где α и β — отрезок и градиент (угол наклона) кривой соответственно. В этом случае отрезок и градиент сильно коррелируют.

Альтернативный подход сокращает объем данных для набора точек, находящихся возле центра распределения вероятностей ($\overline{x}, \overline{y}$), где $\overline{x}$ и $\overline{y}$ — средние значения x и y. Градуировочная кривая в этом случае может быть выражена формулой

$$\left(y_i - \overline{y}\right) = \gamma\left(x_i - \overline{x}\right), \tag{С.2}$$

где γ — градиент градуировочной функции.

При анализе неизвестного эталона возникает отклик прибора Y. Значение молярной доли неизвестного ($\hat{x}$) может быть вычислено исходя из формулы (С.2), описывающей линейную функцию первого порядка, используя следующую формулу:

$$\hat{x} = \frac{(Y - \overline{y})}{\gamma} + \overline{x}. \tag{С.3}$$

Примечание — Параметры аналитической функции b_0 и b_1 в формуле (2) ГОСТ 31371.1—2020 связаны с параметрами в формуле (С.3) следующими отношениями: $b_0 = \overline{x} - \overline{y} / \gamma$ и $b_1 = 1/\gamma$.

Ковариации $\mathrm{cov}(\overline{y}, \overline{x})$ и $\mathrm{cov}(\gamma, \overline{x})$ равны нулю. При применении методики ГОСТ 34100.3 неопределенность значения молярной доли, полученной по формуле (С.3), вычисляют по формуле

$$u\left(\hat{x}\right)^2 = u\left(\overline{x}\right)^2 + \frac{1}{\gamma^2}\left[\left(\hat{x} - \overline{x}\right)^2 u\left(\gamma\right)^2 + u\left(Y\right)^2 + u\left(\overline{y}\right)^2\right]. \tag{С.4}$$

Молярную долю $\overline{x}$ вычисляют по формуле

$$\overline{x} = \frac{1}{n_j}\sum_i x_i, \tag{С.5}$$

где n_j — число измеренных стандартных образцов.

Если неопределенности $u(x)$ не коррелированы, стандартную неопределенность оцененного среднего вычисляют по формуле

$$u\left(\overline{x}\right)^2 = \frac{1}{n_j^2}\sum_i u\left(x_i\right)^2. \tag{С.6}$$

Когда все неопределенности равны $u(x)$, после упрощения формулы (С.6) получают следующую формулу:

$$u\left(\overline{x}\right)^2 = \frac{u\left(x\right)^2}{n_j}. \tag{С.7}$$

Аналогичные выражения могут быть получены для $u(y)$ и $u(Y)$, приведенных в формулах (С.8) и (С.9) соответственно:

$$u\left(\overline{y}\right)^2 = \frac{u\left(y\right)^2}{n_j}; \tag{С.8}$$

$$u(Y)^2 = \frac{u(y)^2}{n_l}, \tag{C.9}$$

где n_l — число измерений для каждого эталона.

Подставляя выражения (С.7), (С.8) и (С.9) в (С.4), получают следующую формулу:

$$u(\hat{x})^2 = \frac{u(x)^2}{n_j} + \frac{u(y)^2}{\gamma^2}\left(\frac{1}{n_j} + \frac{1}{n_l}\right) + \frac{u(\gamma)^2}{\gamma^2}(\hat{x} - \overline{x})^2. \tag{C.10}$$

Это выражение можно использовать для оценки неопределенности вычисленного значения исходя из неопределенности эталонов [$u(x)$], неопределенности анализа [$u(y)$] и неопределенности градиента градуировочной кривой [$u(\gamma)$]. Эти вычисления можно выполнить исходя из обычной таблицы наименьших квадратов аналитических данных, которая соответствует соотношению, приведенному в формуле (С.2).

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ 31371.1—2020 (ISO 6974-1:2012)	MOD	ISO 6974-1:2012 «Газ природный. Определение состава и связанной с ним неопределенности газовой хроматографией. Часть 1. Общие указания и определение состава»
ГОСТ 34100.3—2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008	IDT	ISO/IEC Guide 98-3:2008 «Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения»
Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов: - IDT — идентичные стандарты; - MOD — модифицированные стандарты.		

Библиография

[1] Vargha G., Milton M., Cox M. and Kamvissis S. Согласование парных градуировочных кривых для снижения корреляционных эффектов при анализе природного газа методом газовой хроматографии (Harmonization of Coupled Calibration Curves to Reduce Correlated Effects in the Analysis of Natural gas by Gas Chromatography), J.Chromatogr. A., 2005,1062, pp. 239—245

[2] Tong H.Y. and Karasek F.W. Коэффициенты чувствительности пламенно-ионизационного детектора для классов соединений при количественном анализе сложных органических смесей (FlameIonisation Detector Response Factors for Compound Classes in Quantitative Analysis of Complex Organic Mixtures, Anal. Chem., 1984, 56, pp. 2124—2128

[3] Draper N.R. and Smith H. Прикладной регрессионный анализ (Applied Regression Analysis), 3rd edition, Wiley, New York, 1998

УДК 662.767:658.562:006.354 МКС 75.060 MOD

Ключевые слова: природный газ, определение компонентного состава, молярная доля, вычисление неопределенности, расширенная неопределенность, метод газовой хроматографии

БЗ 11—2020/69

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.М. Поляченко*
Компьютерная верстка *Д.В. Кардановской*

Сдано в набор 25.09.2020. Подписано в печать 19.10.2020. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,35.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Поправка к ГОСТ 31371.2—2020 (ISO 6974-2:2012) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Вычисление неопределенности

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения

(ИУС № 1 2021 г.)

Поправка к ГОСТ 31371.2—2020 (ISO 6974-2:2012) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Вычисление неопределенности

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Таблица согласования	—	Азербайджан | AZ | Азстандарт

(ИУС № 9 2023 г.)

gost.e-ecolog.ru