МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 34893— 2022 (ISO 10723:2012)

ГАЗ ПРИРОДНЫЙ

Оценка эффективности аналитических систем

(ISO 10723:2012, MOD)

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2022

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 Техническим комитетом по стандартизации ТК 052 «Природный и сжиженные газы» на основе официального перевода на русский язык англоязычной версии указанного в пункте 5 стандарта, который выполнен Федеральным государственным бюджетным учреждением «Российский институт стандартизации» (ФГБУ «РСТ»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 052 «Природный и сжиженные газы»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 сентября 2022 г. № 154-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
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10 октября 2022 г. № 1084-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 34893—2022 (ISO 10723:2012) введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2023 г.

5 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ISO 10723:2012 «Газ природный. Оценка эффективности аналитических систем» («Natural gas — Performance evaluation for analytical systems», MOD) путем изменения отдельных фраз (слов, ссылок, обозначений), которые выделены в тексте курсивом, а также:

- изменения в разделе 3 определений терминов;
- включения в раздел 3 двух терминов с соответствующими определениями, характеризующих показатели эффективности;
- изменения температуры для стандартных условий в приложении А, пункт А.1;
- изменения в приложении А обозначения размерности;
- включения в приложение В дополнительных формул (В.7);
- приведения в структурном элементе «Библиография» порядка нумерации документов в соответствие с порядком ссылок в тексте стандарта.

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

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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
© Оформление. ФГБУ «РСТ», 2022



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 2
3 Термины и определения 3
4 Обозначения 4
5 Общие положения 5
6 Общая процедура 6
6.1 Аналитические требования 6
6.2 Типы функций отклика 7
6.3 Характеристики градуировочных газовых смесей 8
6.4 Рабочие эталоны 8
6.5 Экспериментальный план 9
6.6 Процедуры вычисления 11
7 Интерпретация 15
7.1 Общие принципы 15
7.2 Спецификация заданной эффективности 15
7.3 Определение аналитического диапазона прибора 16
7.4 Критерии выбора предполагаемых составов 16
Приложение А (справочное) Пример применения с использованием газовой хроматографии 17
Приложение В (справочное) Объяснение подхода, используемого для тестирования прибора 28
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте 29
Библиография 30

Введение

Настоящий стандарт устанавливает метод оценки эффективности аналитических систем, предназначенных для анализа природного газа. Природный газ состоит преимущественно из метана и содержит другие насыщенные углеводороды и негорючие компоненты.

Оценка эффективности аналитических систем не распространяется на оборудование и/или методологию анализа, но описывает методы испытаний, которые можно применить к выбранной аналитической системе, включая метод, оборудование и отбор пробы.

Настоящий стандарт содержит приложение А, в котором приведен пример потоковой газохроматографической системы, характеризующейся предполагаемой прямолинейной зависимостью отношения отклика к концентрации для всех компонентов, проходящей через начало координат.

Настоящий стандарт содержит также приложение В, которое дает объяснение подхода, используемого для тестирования прибора.

Поправка к ГОСТ 34893—2022 (ISO 10723:2012) Газ природный. Оценка эффективности аналитических систем

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

Оценка эффективности аналитических систем

Natural gas. Performance evaluation for analytical systems

Дата введения — 2023—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения соответствия аналитической системы для применения с целью анализа компонентного состава природного газа.

Настоящий стандарт применяют:

a) для определения компонентных составов природного газа, к которым применим данный метод, при условии использования градуировочной газовой смеси с заданным компонентным составом и удовлетворения ранее определенных критериев максимальных значений неопределенностей (погрешностей) компонентного состава и/или физико-химических свойств;

b) для оценки диапазона неопределенностей (погрешностей) при измерениях молярных долей компонентов природного газа и/или физико-химических свойств (вычисление по составу) при анализе компонентного состава природного газа в рамках определяемого диапазона состава с использованием градуировочной газовой смеси с заданным составом.

1.2 Предполагается, что:

a) для вычислений по 1.1, перечисление a), аналитические требования должны быть четко и однозначно определены в *отношении* допустимого диапазона неопределенности (погрешности) состава природного газа и при необходимости неопределенности (погрешности) физико-химических свойств, вычисленных на основе этих измерений;

b) для применения согласно 1.1, перечисление b), аналитические требования должны быть четко и однозначно определены в отношении измеряемого диапазона состава природного газа и при необходимости — диапазона значений физико-химических свойств, которые могут быть вычислены на основе этих измерений;

c) аналитические и градуировочные процедуры полностью регламентированы;

d) аналитическую систему применяют для анализа природных газов, характерных для газотранспортных и газораспределительных систем, значения молярной доли компонентов которых изменяются в широких диапазонах.

1.3 Если в результате оценки эффективности выявлена неудовлетворительность системы в отношении неопределенности (погрешности) молярной доли компонента или физико-химического свойства или оценка указывает на ограничения значений диапазонов компонентных составов или физико-химических свойств, измеряемых в пределах требуемой неопределенности (погрешности), то предполагается, что рабочие параметры, в том числе:

a) требования к аналитической системе;

b) процедура измерения;

c) выбор оборудования;

d) выбор состава градуировочной газовой смеси;

e) процедура вычисления,

Издание официальное

должны быть пересмотрены, чтобы оценить, какие из них следует улучшить. Выбор состава градуировочной газовой смеси, вероятно, будет иметь самое существенное значение из перечисленных выше параметров.

1.4 Настоящий стандарт применяют к аналитическим системам, которые измеряют молярную долю индивидуального компонента. Для вычисления теплоты сгорания природного газа обычно используют компонентный состав, полученный газохроматографическим методом, включающий, как минимум, азот, диоксид углерода, индивидуальные углеводороды от C_1 до C_5 и *группу* всех углеводородов с числом атомов углерода шесть и выше. Это позволяет с приемлемой точностью вычислять величину теплоты сгорания и аналогичных свойств. Кроме того, с помощью специальных методов определения измеряют такие компоненты, как H_2S, к которым также может быть применен данный оценочный подход.

1.5 В настоящем стандарте в целях подтверждения того, что погрешности, связанные с принятыми функциями отклика, соответствуют заданным значениям, после запуска в эксплуатацию прибора выполняют оценку эффективности аналитической системы. В дальнейшем при настройке или замене любого важного узла аналитической системы рекомендуется периодическая оценка эффективности. Соответствующий интервал между периодическими оценками эффективности будет зависеть от изменения во времени откликов прибора и допускаемой погрешности. Первое зависит от прибора/функционирования; второе зависит от применения. Следовательно, конкретные рекомендации по интервалам между оценками эффективности в настоящем стандарте не приведены.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.578 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах

ГОСТ 31369—2021 (ISO 6976:2016) Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава

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

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

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

ГОСТ 34100.3.1/ISO/IEC Guide 98-3/Suppl 1:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Дополнение 1. Трансформирование распределений с использованием метода Монте-Карло

ГОСТ ИСО 5725-1[1)] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения

ГОСТ ИСО 5725-2[2)] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения

ГОСТ ISO Guide 31 Стандартные образцы. Содержание сертификатов, этикеток и сопроводительной документации

ГОСТ ISO Guide 34 Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов

ГОСТ ISO Guide 35 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации)

ГОСТ ISO/IEC 17025 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандарти-

---

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения».

[2)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений».

зации, метрологии и сертификации (gost.e-ecolog.ru по 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 следующие термины с соответствующими определениями:

3.1

неопределенность измерения (uncertainty of measurement): Параметр, относящийся к результату измерения и характеризующий разброс значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине.

Примечание 1 — Параметром может быть, например, стандартное отклонение (или величина, пропорциональная стандартному отклонению) или полуширина интервала, которому соответствует заданный уровень доверия.

Примечание 2 — Неопределенность измерения, как правило, включает в себя много составляющих. Некоторые из них могут быть оценены из статистического распределения результатов ряда измерений и описаны выборочными стандартными отклонениями. Другие составляющие, которые также могут быть описаны стандартными отклонениями, оценивают исходя из основанных на опыте предположений или иной информации о виде закона распределения.

Примечание 3 — Предполагается, что результат измерения является лучшей оценкой измеряемой величины, а все составляющие неопределенности, включая обусловленные систематическими эффектами (разного рода поправками, используемым эталоном сравнения), вносят вклад в разброс значений измеряемой величины.

[ГОСТ 34100.3—2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008, пункт 2.2.3]

3.2

аттестованная эталонная газовая смесь; CRM (certified reference gas mixture, CRM): Газовая смесь, характеристики которой определены метрологической аттестованной методикой для одного или более конкретных свойств, сопровождаемые сертификатом, в котором приведены их значения с соответствующей неопределенностью и информация о метрологической прослеживаемости.

[Адаптировано из ГОСТ 31371.1—2020, пункт 3.10]

Примечания

1 Данное определение основано на определении термина «аттестованный эталонный материал» в соответствии с *ГОСТ ISO Guide 35*. «Аттестованный эталонный материал» — это общий термин, термин «аттестованные эталонные газовые смеси» более точный в данном случае.

2 Действующие метрологические процедуры для производства и сертификации эталонных материалов (например, сертификация эталонных газовых смесей) приведены, в частности, в *ГОСТ ISO Guide 34* и *ГОСТ ISO Guide 35.*

3 Рекомендации по содержанию сертификатов приведены в *ГОСТ ISO Guide 31.*

4 Понятие значения включает в себя количественные признаки, такие как тождество или последовательность. Неопределенности для таких признаков могут быть выражены как вероятности.

5 В качестве аттестованных эталонных газовых смесей в соответствии с ГОСТ 8.578[1)] следует использовать стандартные образцы утвержденного типа, обеспечивающие требуемую точность измерений при определении компонентного состава природного газа.

[1)] *На ГСО оформляют паспорт. В Российской Федерации используют форму паспорта, приведенную в ГОСТ Р 8.921—2016 «Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава природного газа магистрального и имитаторов природного газа. Методика определения метрологических характеристик».*

3.3 **рабочий эталон;** РЭ (working measurement standard, WMS): Аттестованная газовая смесь, которую обычно используют для рутинной градуировки и для поверки средств измерений или измерительных систем.

Примечания

1 См. [*1*], *пункт 5.7.*

2 Рабочий эталон обычно градуируют аттестованной эталонной газовой смесью.

3 В ГОСТ 31371.1 и ГОСТ 31371.2 рабочим эталоном является аттестованная газовая смесь, которую используют для выполнения рутинной градуировки или контроля качества природного газа.

4 В качестве рабочих эталонов в соответствии с ГОСТ 8.578 используют стандартные образцы (ГСО): имитаторы природного газа (ГСО-ИПГ) или стандартные образцы на основе магистрального природного газа (ГСО-ПГМ).

3.4 **градуировочная газовая смесь** (calibration gas mixture, CGM): *Газовая смесь, имеющая характеристики аттестованной эталонной газовой смеси или рабочего эталона.*

Примечание — В настоящем стандарте для рутинной (например, ежедневной) градуировки измеряемых компонентов используют градуировочные газовые смеси (CGM), отличные от рабочих эталонов (WMS), используемых для выполнения оценки эффективности (системы).

3.5

отклик (response): Выходной сигнал измерительной системы для компонента в виде площади или высоты пика хроматограммы.

[ГОСТ 31371.1—2020, пункт 3.1]

3.6 **функция отклика** (response function): Функциональная зависимость между откликом прибора и содержанием компонента.

Примечания

1 Функцию отклика выражают двумя различными способами — как функция градуировки или аналитическая функция, в зависимости от выбора зависимой и независимой переменных.

2 Функция отклика носит концептуальный характер и не может быть определена точно. Она определяется приближенно при помощи градуировки.

3.7 **функция градуировки** (calibration function): Зависимость, описывающая отклик прибора как функцию содержания компонента.

3.8 **аналитическая функция** (analysis function): Зависимость, описывающая содержание компонента как функцию отклика прибора.

3.9 ***максимальная допустимая систематическая погрешность;*** *МДСП (maximum permissible bias, MPB): Заданный пользователем нормируемый показатель эффективности при условии незначимой систематической приборной погрешности.*

3.10 ***максимальная допустимая погрешность;*** *МДП (maximum permissible error, MPE): Заданный пользователем нормируемый показатель эффективности на основании требований контракта или статистического анализа вероятности превышения данного показателя.*

4 Обозначения

В настоящем стандарте использованы следующие обозначения:

a_z — параметры функции градуировки (z = 0, 1, 2 или 3);

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

x — молярная доля определенного компонента;

$\hat{x}$ — скорректированная (оцененная) по функции отклика молярная доля;

y' — необработанный отклик прибора;

y — исправленный отклик прибора;

s — стандартное отклонение отклика;

$\hat{y}$ — скорректированный по функции отклика (оцененный) отклик;

F — функция градуировки;

G — аналитическая функция;

M — эталонная газовая смесь (проба эталонной газовой смеси);

P — общая характеристика (физическое свойство);

p — давление;
u — стандартная неопределенность;
U — расширенная неопределенность;
k — коэффициент охвата;
Γ — оценка степени соответствия в методе наименьших квадратов;
δ — погрешность вычисленного значения.

5 Общие положения

Характеристики эффективности прибора определяют, используя градуировочную газовую смесь. Процедуру оценки применяют для определения:

- погрешностей и неопределенностей измерений компонентного состава и физико-химических свойств в заданном диапазоне для каждого определяемого компонента природного газа;
- диапазона для каждого определяемого компонента, в отношении которого неопределенность измерения компонентного состава и физико-химических свойств не превышает заданную норму.

В каждом случае эффективность прибора вычисляют при использовании сочетания аттестованной градуировочной газовой смеси и неопределенности.

Примечание — Метод применяют также для установления наиболее подходящего состава градуировочной газовой смеси, для повседневного использования с прибором таким образом, чтобы погрешности и неопределенности были минимизированы в рабочем диапазоне значений.

Полную оценку погрешностей и неопределенностей, являющихся результатом использования прибора, можно выполнить измерением бесконечной серии достаточно точных эталонных газовых смесей, составы которых лежат в пределах определяемого рабочего диапазона. Однако на практике это осуществить невозможно. Вместо этого принцип, используемый в настоящем стандарте, предполагает измерение небольшого количества достаточно точных эталонных газовых смесей и определение математического описания функции отклика для каждого определяемого компонента в предварительно заданном диапазоне его молярной доли. Затем с помощью этих истинных функций отклика, а также функций отклика, реализованных в системе сбора и обработки данных прибора и справочных (паспортных) данных градуировочных газовых смесей, приданных прибору, можно автономно смоделировать эффективность прибора. После этого, используя численные методы для определения контрольных показателей эффективности, присущих измерительной системе, можно автономно смоделировать измерение большого числа газовых смесей.

Общая процедура определения характеристик эффективности прибора:

a) указывают компоненты, которые необходимо определить с помощью прибора, и диапазоны для каждого компонента, по которым следует оценить прибор;

b) устанавливают аналитические зависимости для описания функций отклика, реализованных в приборе (или в системе сбора и обработки данных прибора) для каждого определенного компонента.

Примечание — Эти функции считают принятыми функциями отклика измерительной системы во время градуировки/оценки. В общем случае они являются аналитическими функциями, используемыми в приборе для определения количества по измеренному отклику, $x = G_{\text{принят}}(y)$;

c) устанавливают компонентный состав и неопределенность состава градуировочной газовой смеси, предназначенной для повседневной градуировки прибора;

d) подбирают набор эталонных газовых смесей, состав которых охватывает все диапазоны значений молярной доли для всех определяемых компонентов по перечислению a);

e) выполняют многоточечную градуировку, собирая измеренные данные отклика прибора на эталонные газовые смеси, подобранные и подготовленные в соответствии с перечислением d). Все измерения проводят в период между повседневными градуировками;

f) используя регрессионный анализ, вычисляют функции градуировки и аналитические функции для каждого определяемого компонента и проверяют совместимость функций с набором данных градуировки.

Примечание — Данные функции считают истинными функциями отклика измерительной системы во время градуировки/оценки $y = F_{\text{истин}}(x)$ и $x = G_{\text{истин}}(y)$;

g) вычисляют погрешности и неопределенности прибора для каждого компонента и свойства в заданном диапазоне составов, используя функции и собранные данные (анализа) эталонов по перечислениям d), e) и f);

h) по вычисленным в перечислении g) распределению погрешностей и несмещенным оценкам неопределенности определяют среднее значение погрешности и ее неопределенности для каждой измеряемой величины.

Средние значения погрешностей определения содержания компонента и физико-химических свойств и их неопределенностей, полученные в соответствии с перечислением h), могут быть сопоставлены с требованиями эффективности аналитической системы. Если контрольные значения эффективности оказываются хуже, чем аналитические требования (нормативы) измерения, тогда понятно, что метод не обеспечивает желаемую эффективность для всего указанного диапазона. Метод следует соответственно доработать и повторить всю процедуру оценки эффективности. В целях улучшения эффективности аналитической системы следует повторить автономные вычисления по ограниченному рабочему диапазону. В этом случае в ограниченном рабочем диапазоне прибор может показывать адекватную эффективность.

Имеется возможность модификации системы сбора и обработки данных прибора для учета различия между функцией истинного отклика и аналитической функцией, реализованной в приборе. В этом случае прибор следует отрегулировать после оценки для учета этого различия. Если форма функций $G_{истин}$ и $G_{принят}$ одинакова, то параметры $G_{принят}$ системы сбора и обработки данных прибора следует обновить определенными $G_{истин}$ в соответствии с перечислением f), что позволит исключить систематические погрешности, присущие прибору. Следует учитывать, что параметры $G_{истин}$ справедливы только для каждого компонента в определенном диапазоне, используемом для установления аналитической функции. Следовательно, прибор не используют вне определенных диапазонов, установленных и оцененных в соответствии с перечислениями a), b) и c).

6 Общая процедура

6.1 Аналитические требования

6.1.1 Общие положения

Пользователи настоящего стандарта определяют, какие компоненты природного газа, измеряемые прибором, следует использовать для оценки эффективности. Их называют определяемыми компонентами. Следует также определить диапазон содержания каждого определяемого компонента, для которого оценивают функцию отклика.

6.1.2 Измеряемые компоненты

Для измерительных систем установлены следующие основные определяемые в природном газе компоненты: азот, диоксид углерода, метан, этан, пропан, 2-метилпропан (изобутан), *н*-бутан, 2-метилбутан (изопентан) и *н*-пентан. Кроме того, в отдельных случаях в указанный перечень включают 2,2-диметилпропан (неопентан). Данный компонент, как правило, присутствует в природном газе в очень небольшом количестве и не определяется многими измерительными системами. В обычном хроматографическом методе высшие углеводороды часто определяются как единый псевдокомпонент C_{6+}, в котором все углеводороды, содержащие шесть или более атомов углерода, включены в один измеряемый компонент. Такой компонент следует измерять приборным методом в качестве индивидуального пика на хроматограмме, который образуется при обратной продувке системы, при которой все компоненты одновременно поступают из аналитической колонки на детектор. В других системах, где переключение клапана обратной продувки невозможно, более тяжелые углеводороды элюируют через колонки напрямую и компонент измеряется как сумма пиков индивидуальных компонентов. Систему можно настроить для измерения всех индивидуальных гексанов C_6 и единого псевдокомпонента C_{7+}. Часто бывает, что сумма компонентов C_{6+} значительна и для минимизации погрешности измерения требуется более детальный анализ данного компонента. Этот принцип может быть применен для измерения системой псевдокомпонентов C_{6+}, C_{7+}, C_{8+}, C_{9+} или C_{10+}. При запуске в эксплуатацию прибора пользователи настоящего стандарта решают, какие из этих компонентов должны быть включены в оценку эффективности прибора, основываясь на количественной оценке молярной доли каждого из определяемых компонентов.

6.1.3 Диапазоны содержания компонента

После определения перечня определяемых компонентов, которые будут включены в оценку, пользователь определяет для каждого из них в каком диапазоне молярных долей предполагает использовать прибор. Такие диапазоны, как правило, должны быть шире, чем рабочий диапазон, в котором прибор будет использоваться в штатном режиме. Если данные, полученные в результате оценки эффективности, будут использованы для обновления функции отклика, введенной в прибор, то важно, чтобы диапазоны содержания компонентов, применяемых при оценке, перекрывали рабочий диапазон определения. Если это условие не будет соблюдено, экстраполяция за пределы определенной функции отклика может привести к значительным погрешностям измерения.

6.2 Типы функций отклика

6.2.1 Описания принимаемых функций

Система сбора и обработки данных прибора включает зависимость между откликом и содержанием компонента в газе. Эта зависимость — принятая аналитическая функция прибора $x = G_{\text{принят}}(y)$. Для большинства приборов используют простую полиномиальную функцию первого порядка в виде $x = b_1 y$, где b_1 часто относится к коэффициенту отклика *(RF)* для этого компонента. В этом случае используют одну градуировочную газовую смесь и принимают функцию отклика первого порядка, проходящую через начало координат. В приборе существует возможность использовать функцию, описываемую полиномом высшего порядка экспоненциальной или степенной зависимостью.

В отдельных случаях, особенно для компонентов с примесями, отклик можно вычислить относительно другого (сравнительного) компонента. У такого компонента функция отклика должна быть подобна функции отклика сравнительного компонента.

Принятую для каждого компонента аналитическую функцию $x = G_{\text{принят}}(y)$ необходимо записать и использовать для последующего вычисления рабочих параметров прибора в соответствии с 6.6.

Типы функций, рассматриваемые для обработки данных, полученных в рамках оценки эффективности, следует сопоставить с функциями, которые используются системой сбора данных прибора.

Примечание — Иногда в системе сбора и обработки данных прибора реализуют типы функций, отличные от полиномов, например экспоненциальные. Если в приборе реализуют типы аналитических зависимостей, отличные от полиномов, то их используют при определении аналитических функций. В настоящем стандарте рассматривают только полиномиальные функции третьего порядка.

6.2.2 Выбор типов функций

Тип используемой на практике функции выбирают в соответствии с характеристиками отклика измерительной системы и реализуют в системе сбора и обработки данных прибора.

Полиномиальные функции, описывающие истинную зависимость отклик/молярная доля, можно получить для любой области данных. Математическое описание отклика прибора как функции молярной доли называют функцией градуировки, тогда как описание молярной доли как функции отклика называют аналитической функцией.

Истинную функцию градуировки $F_{i\,\text{истин}}(x_i)$ определяют для каждого компонента по формуле

$$y_i = F_{i\,\text{истин}}(x_i) = a_0 + a_1 \cdot x_i + a_2 \cdot x_i^2 + a_3 \cdot x_i^3, \quad (1)$$

где a_z — коэффициенты полинома, описывающего функцию градуировки.

Аналогично истинные аналитические функции $G_{i\,\text{истин}}(y_i)$ определяют по формуле

$$x_i = G_{i\,\text{истин}}(y_i) = b_0 + b_1 \cdot y_i + b_2 \cdot y_i^2 + b_3 \cdot y_i^3, \quad (2)$$

где b_z — коэффициенты полинома, описывающего аналитическую функцию.

В обоих случаях:

y_i — значение отклика прибора на компонент i;

x_i — молярная доля компонента i.

Приведенные выше функции отклика дают в виде полинома третьего порядка. Допускается использовать более простые виды полиномиальных функций второго или первого порядка. При выборе формы функции отклика следует руководствоваться следующим:

а) во избежание необоснованного увеличения порядка функции отклика следует использовать самую простую форму функции, дающую адекватное описание имеющихся данных;

b) число градуировочных точек и, следовательно, количество требуемых эталонных образцов, удовлетворительно описываемых полиномом, увеличивается по мере возрастания порядка функции (см. 6.4.2);

c) если существует основание предполагать, что подойдет полином более низкого порядка, то следует выбирать его и использовать меньшее число градуировочных газовых смесей (см. 6.4.2).

6.3 Характеристики градуировочных газовых смесей

6.3.1 Общие положения

В процедуре оценки контрольных точек при определении эффективности прибора применяют доступную действующую градуировочную газовую смесь. Она является рабочей градуировочной газовой смесью, которую используют для рутинных, как правило, ежедневных градуировок.

Примечание — Состав градуировочной газовой смеси может оказывать существенное влияние на распределение систематической погрешности прибора. Аналогично неопределенности молярной доли каждого компонента в градуировочной газовой смеси могут внести существенный вклад в неопределенность результата измерения. Поэтому следует тщательно подбирать состав градуировочной газовой смеси и неопределенность ее состава.

6.3.2 Состав и неопределенность

В паспорте градуировочной газовой смеси для каждого компонента указывают сведения о его молярной доле $x_{i\,\text{град}}$ и стандартной неопределенности $u(x_{i\,\text{град}})$.

Если неопределенность, приведенная в паспорте, не является стандартной неопределенностью ($k = 1$), то стандартные неопределенности получают, используя установленный изготовителем коэффициент охвата

$$u(x_{i\,\text{град}}) = U_{\text{аттест}}\,(x_{i\,\text{град}})/k. \qquad (3)$$

6.4 Рабочие эталоны

6.4.1 Определение

В качестве рабочих эталонов (РЭ), используемых для определения функций отклика, применяют газовые смеси, неопределенность компонентного состава которых точно оценена. Рабочие эталоны могут быть как многокомпонентными, так и бинарными смесями. Во всех случаях в качестве матричного газа следует применять метан, чтобы свойства рабочего эталона были максимально приближены к свойствам реального природного газа. Бинарные смеси могут быть приготовлены с более низкими значениями неопределенностей, чем многокомпонентные смеси. Следует готовить множество других смесей и испытать один набор смесей для каждого компонента, за исключением метана. Необходимо использовать многокомпонентные смеси, поскольку они позволяют проводить больше повторных измерений для каждой комбинации компонент/молярная доля.

Рабочий эталон следует выбрать таким образом, чтобы он соответствовал аналитическому применению согласно 6.1. Однако невозможно на практике приготовить и отградуировать рабочие эталоны, содержащие все компоненты природного газа, учитывая сложность присутствующих в природном газе высших углеводородов и трудность приготовления высококачественных смесей, содержащих конденсирующиеся компоненты. В большинстве случаев в эталонные газовые смеси обычно включают следующие основные компоненты природного газа: азот, диоксид углерода, метан, этан, пропан, 2-метилпропан (изобутан) и *н*-бутан. Кроме них часто включают 2-метилбутан (изопентан), *н*-пентан и *н*-гексан в качестве C_{6+} компонента. Если в аналитических требованиях определен 2,2-диметилпропан (неопентан), его также следует включить в состав рабочего эталона. Включают любой присутствующий в природном газе компонент, молярная доля которого превышает 0,01 %.

Примечание — Рабочий эталон, используемый в данной процедуре оценки, также допускается применять для определения аналитической функции прибора при вводе его в эксплуатацию или в случаях, когда при первичной градуировке требуется определить, принята ли аналитическая функция системой сбора и обработки данных прибора.

6.4.2 Состав и неопределенности

Для каждого конкретного компонента, включенного в рабочий эталон, количество уровней и градуировочных точек, для которых следует выполнить оценку, зависит от вида функции, выбранной для оценки (см. 6.2.2).

Минимальное рекомендуемое количество градуировочных точек для обеспечения достаточной степени свободы для несмещенной оценки функции отклика следующее:

три — для полинома первого порядка;

пять — для полинома второго порядка;

семь — для полинома третьего порядка.

Рабочие эталоны следует выбирать таким образом, чтобы их молярные доли распределялись приблизительно равномерно по всему определяемому оценочному диапазону (см. 6.1.3), перекрывая его снизу и сверху.

Примечание 1 — В зависимости от предполагаемого применения нижняя граница диапазона может быть близка к пределу обнаружения, в этом случае в смесь невозможно включить компонент с молярной долей ниже нижней границы определяемого диапазона.

При составлении набора рабочих эталонов пользователю следует остерегаться включать в одну и ту же смесь все высшие углеводороды с высокой концентрацией. В этом случае давление смеси будет ограничено из-за возможной ретроградной конденсации углеводородов вследствие высокого значения температуры точки росы. Высшие углеводороды с высокой концентрацией по возможности следует распределять по всему набору рабочих эталонов.

После разработки и приготовления рабочих эталонов следует определить их состав и неопределенность по методу сравнения (см. [2]). В качестве источника прослеживаемости для данного шага сравнения необходимо использовать аттестованные эталонные газовые смеси (АГС) соответствующего метрологического качества. В случае применения как бинарных, так и многокомпонентных смесей каждый рабочий эталон должен обладать суммарными неопределенностями, которые будут меньше по сравнению с ожидаемыми неопределенностями измерения при оценке аналитической системы.

Примечание 2 — Для гелия, пентанов и высших углеводородов молярная доля которых обычно низкая, нелинейность отклика будет иметь несущественное значение. Если они не содержатся в эталонных газовых смесях, предположение зависимости отклика от молярной доли первого порядка можно проверить с помощью природных газов аттестованного состава, содержащих компоненты, перекрывающие диапазон молярных долей для соответствующего применения.

6.5 Экспериментальный план

6.5.1 Общие положения

Чтобы получить приемлемую оценку функции отклика компонента, каждый рабочий эталон следует измерить прибором несколько раз. Каждую газовую смесь анализируют 10 раз. Если такое число повторных измерений неосуществимо (например, требуемый период испытаний превышает обычную продолжительность градуировки), следует использовать меньшее число повторных измерений, но не менее шести. При смене рабочего эталона следует полностью продувать регулирующие устройства, вентили и соединительные трубки, иначе первое или несколько первых повторных измерений нового рабочего эталона могут быть не полностью представительными по составу газовой смеси, содержащемуся в данном баллоне. Измерение может быть искажено из-за наличия остатков предыдущей газовой смеси или попадания в систему воздуха во время переключения.

Вся процедура градуировки, как правило, занимает несколько часов в зависимости от длительности аналитического цикла прибора. За этот период характерное изменение атмосферного давления может составить до 0,5 % отн., а в экстремальных случаях — до 2 % отн. Пробы газа обычно вводят в приборы посредством продувки устройства ввода в окружающую атмосферу. Следовательно, колебания атмосферного давления вызывают изменения в реальном объеме пробы, что вызывает увеличение или уменьшение отклика прибора на одну и ту же газовую смесь. Следовательно, здесь будет присущее прибору временное смещение абсолютного отклика, зависящее от изменения атмосферного давления за данный период. Существуют другие факторы, оказывающие влияние на реальный объем пробы или чувствительность детектора, но изменение атмосферного давления является наиболее значимым.

Выбор процедур измерения каждой эталонной газовой смеси зависит от наличия времени и обеспеченности оборудованием. Используют два общих подхода к реализации процедуры градуировки, которые имеют следующие наименования:

a) групповая градуировка;

b) градуировка с компенсацией смещения.

Первый подход, в котором повторные измерения состава каждой газовой смеси выполняют последовательно, наиболее практичен, но имеет недостаток некомпенсированного смещения, присущего

системе во время градуировки. Второй, в котором повторные измерения каждой газовой смеси выполняют отдельно и независимо, будет компенсировать присущее прибору смещение во время градуировки, но потребует значительно большего времени и пригоден больше для реализации в автоматизированной системе.

Независимо от используемой экспериментальной процедуры градуировочный эксперимент следует проводить между рутинными градуировками.

6.5.2 Групповая градуировка

Рабочие эталонные газовые смеси вводят в прибор последовательно. При завершении всех повторных измерений первой газовой смеси вводят вторую и т. д. Последовательность ввода проб следующая:

$M_{1,1}$, $M_{1,2}$, $M_{1,3}$, ..., $M_{1,n}$ (n — число повторных последовательных измерений газовой смеси M_1), затем

$M_{2,1}$, $M_{2,2}$, $M_{2,3}$, ..., $M_{2,n}$ (n — число повторных последовательных измерений газовой смеси M_2), затем

$M_{p,1}$, $M_{p,2}$, $M_{p,3}$, ..., $M_{p,n}$ (n — число повторных последовательных измерений газовой смеси M_p).

Данная процедура является наиболее простым и применимым на практике методом для ручной реализации групповой градуировки, поскольку она требует лишь смены количества p газовых смесей на измерительном приборе. Однако изменение атмосферного давления во время испытания будет оказывать большее влияние на расхождение между эталонными газовыми смесями, чем на расхождение внутри повторных измерений для какой-либо одной эталонной газовой смеси.

Значительное содержание остаточных веществ приводит к существенному смещению сигнала прибора между измерениями различных газовых смесей и, следовательно, плохим параметрам степени соответствия при использовании обобщенной процедуры регрессии по методу наименьших квадратов. Для минимизирования значений параметра степени соответствия следует откорректировать смещение прибора путем коррекции реального объема пробы каждой эталонной газовой смеси во время ее ввода в соответствии с 6.5.4.

6.5.3 Градуировка с компенсацией смещения

Данная процедура разделяет повторные измерения каждой эталонной газовой смеси, тем самым ограничивает влияние изменений объема пробы и компенсирует смещение прибора за период градуировки.

Последовательность ввода проб следующая:

$M_{1,1}$, $M_{2,1}$, $M_{3,1}$, ..., $M_{p,1}$ (1-е повторное измерение для каждой p-й газовой смеси), затем

$M_{1,2}$, $M_{2,2}$, $M_{3,2}$, ..., $M_{p,2}$ (2-е повторные измерения для каждой p-й газовой смеси), затем

$M_{1,n}$, $M_{2,n}$, $M_{3,n}$, ..., $M_{p,n}$ (n-е повторные измерения для каждой p-й газовой смеси).

За первым повторением измерения состава эталонной газовой смеси 1 следует первое повторение измерения состава эталонной газовой смеси 2 и т. д. После завершения первого цикла повторных измерений всех p эталонных газовых смесей следует второй цикл повторных измерений состава, начиная с эталонной газовой смеси 1. Эту процедуру продолжают по всему числу необходимых циклов повторных измерений.

Такой подход гарантирует, что колебания, происходящие из-за внешних воздействий, распределяются по всем повторным измерениям каждого эталонного газа. Приборное смещение эффективности компенсируется экспериментальной процедурой. Таким способом колебания внутри одной эталонной газовой смеси могут быть выше, но колебания между различными эталонными газовыми смесями будут более последовательными. Такой подход обычно приемлем для подбора параметров степени соответствия при использовании обобщенной процедуры регрессии в методе наименьших квадратов.

Основное неудобство описываемого метода — частая замена эталонных газовых смесей. Кроме того, после каждой замены газовых смесей для обеспечения достаточной очистки между различными газовыми смесями перед записью данных измерений следует провести по крайней мере одно, а возможно, два измерения. Это означает, что эта процедура более продолжительна, чем первая, и, возможно, потребует для ввода эталонных газовых смесей автоматического переключения потоков и продувки системы.

6.5.4 Корректировка смещения

Смещение отклика прибора вследствие изменения атмосферного давления (по причинам, описанным выше) может быть исправлено в ходе выполнения одной из двух экспериментальных процедур, описанных выше в соответствии с 6.5.2 или 6.5.3. В начале каждого повторного измерения каждой из рабочих эталонных газовых смесей измеряют и записывают атмосферное давление, что позволяет при-

вести к опорному значению колебания объемов проб из-за изменения давления. Полученные данные будут более согласованными как внутри одной эталонной газовой смеси, так и между различными эталонными газовыми смесями. Хотя данный подход может использоваться для градуировки с компенсацией смещения в соответствии с 6.5.3, зачастую более целесообразно исправление откликов прибора, полученных при выполнении групповой градуировки, поскольку результат такого экспериментального подхода более чувствителен к отклонениям прибора.

Примечание — При наличии достаточного времени и автоматизированной измерительной системы сочетание эксперимента по компенсации смещения с поправкой смещения на атмосферное давление приведет к наиболее точному и взаимосогласованному набору градуировочных данных.

6.5.5 Сопоставление градуировочных данных

Независимо от применяемого метода градуировки сопоставление необработанных градуировочных данных должно быть идентичным. Для каждого из q компонентов (i = [1,..., q]) каждой молярной доли p (j = [1,..., p]) собирают n (предпочтительно 10) повторных измерений (k = [1..., n]). Сопоставляют каждый отклик прибора y'_{ijk} с соответствующей молярной долей компонента x_{ijk}.

Если коррекцию давления (коррекция смещения) не используют, устанавливают y_{ijk} равным y'_{ijk}. В начале каждого цикла прибора регистрируют атмосферное давление p_{ijk}, кПа, и вносят правку в данные отклика прибора на атмосферное давление в соответствии с формулой

$$y_{ijk} = \frac{p_{ст}}{p_{ijk}} \cdot y'_{ijk}, \quad (4)$$

где $p_{ст}$ — стандартное давление, равное 101,325 кПа.

Группируют градуировочные данные по компоненту и уровням y_{ij1}, y_{ij2}, y_{ijn}. Проверяют каждую группу на выбросы, используя критерий Граббса или другой подходящий критерий.

Примечание 1 — В любом наборе градуировочных данных следует найти отдельные результаты, которые не совместимы с другими данными из этого набора. Их расценивают как выбросы или промахи и исключают из набора данных согласно рекомендациям используемого метода на выбросы. Проверка данных является первой стадией идентификации такой проблемы, как расшифровка погрешности. Порядок выполнения проверки также важен, поскольку могут возникнуть ложные результаты в случаях, когда система ввода пробы прибора перед регистрацией результатов новой исследуемой газовой смеси не продута от предыдущей газовой смеси. Более подробная информация о статистических методах на выбросы приведена в *ГОСТ ИСО 5725-1, ГОСТ ИСО 5725-2*, (см. также [3]).

После отбраковки всех выбросов вычисляют среднее значение отклика, стандартные отклонения s_{ij} и откорректированное число измерений n_{ij} для q компонентов (i = [1,..., q]) по каждой из p молярных долей (j = [1..., p]). Применительно к конкретному методу градуировки оценивают стандартную неопределенность среднего значения отклика каждого компонента на каждом уровне $u(y_{ij})$ по стандартному отклонению повторных измерений $s(y_{ij})$.

Примечание 2 — Оценка $u(y_{ij})$, использующая стандартное отклонение среднего значения, где $u(y_{ij}) = s(y_{ij}) / \sqrt{n}$, скорее всего, занижает значение неопределенности, поскольку все измерения возможно не были проведены в соответствующих условиях воспроизводимости.

6.6 Процедуры вычисления

6.6.1 Общие положения

Зависимость между молярной долей компонента и откликом прибора находят регрессионным анализом, применяя обобщенный метод наименьших квадратов (см. [2], пункт А.2). Эта процедура учитывает неопределенности независимых и зависимых переменных и позволяет вычислить общую неопределенность, включая вклады неопределенностей приготовления эталонных газовых смесей, отклика прибора и параметров функций отклика, полученных при проведении процедуры регрессионного анализа.

Примечание — Рекомендации относятся к использованию обобщенного метода наименьших квадратов для определения функций регрессии. При использовании метода наименьших квадратов для определения соответствующего порядка полинома следует применять статистический критерий, например последовательный критерий Фишера (см. [4]).

На практике функции отклика вычисляют независимо для обеих областей значений, приводя к истинной функции градуировки $F_{истин}(x_i)$ и истинной аналитической функции $G_{истин}(y_i)$.

Для определения контрольных точек эффективности в отношении измеренных погрешностей состава и свойств, а также неопределенностей этих погрешностей, применяют истинную функцию градуировки вместе с используемой в приборе аналитической функцией в комбинации с эталонной градуировочной газовой смесью известного состава с установленной неопределенностью.

После оценки истинную аналитическую функцию следует использовать для корректировки реализованной в приборе аналитической функции. После такой корректировки погрешности прибора будут минимизированы.

6.6.2 Регрессионный анализ

Для каждого из q компонентов ($i = [1,..., q]$) для регрессионного анализа строят набор данных входных параметров на каждом из p уровней молярных долей ($j = [1..., p]$), вводят

$$[x_{ij}, u(x_{ij}), y_{ij}, u(y_{ij})],$$

где x_{ij} — молярная доля i-го компонента в эталонной газовой смеси j;

$u(x_{ij})$ — стандартная неопределенность молярной доли x_{ij};

y_{ij} — среднее значение отклика n_{ij} числа наблюдений после удаления всех статистических выбросов;

$u(y_{ij})$ — оценка стандартной неопределенности среднего значения отклика y_{ij}.

Затем, применив регрессионный анализ, вычисляют параметры аналитической функции b_z и функции градуировки a_z.

6.6.3 Проверка функций отклика

Поочередно берут каждый тип аналитической функции градуировки (полином первого, второго и затем третьего порядков) и строят набор обычных уравнений. Решение уравнений приведено в [2], пункт А.2, в котором для каждого порядка определяют параметры b_z и a_z.

Необходимое для каждой отдельной точки удовлетворительное соответствие достигают при использовании следующей процедуры испытания. При использовании методов регрессионного анализа для определения функции отклика попутно для каждой экспериментальной точки (x_{ij}, y_{ij}) вычисляют скорректированную точку ($\hat{x}_{ij}$, $\hat{y}_{ij}$). По истинному содержанию анализируемой смеси и, соответственно, истинному отклику рабочего эталона M_{ij} ($j = [1..., p]$) вычисляют координаты $\hat{x}_{ij}$ и $\hat{y}_{ij}$ исправленной точки. При построении расчетной кривой отклика она пройдет через исправленные градуировочные точки. Выбранную модель отклика считают совместимой с набором данных градуировки, если для каждой точки ($j = [1..., p]$) выполняются следующие условия:

$$\left|\hat{x}_{ij} - x_{ij}\right| \le ku(x_{ij}) \text{ и } \left|\hat{y}_{ij} - y_{ij}\right| \le ku(y_{ij}). \quad (5)$$

Примечание — В большинстве случаев это условие эквивалентно требованию прохождения расчетной кривой отклика через каждый экспериментальный «градуировочный прямоугольник» $[x_{ij} \pm ku(x_{ij}), y_{ij} \pm ku(y_{ij})]$, основываясь на расширенной неопределенности $U = ku$ с коэффициентом охвата $k = 2$.

Чтобы результативно проверить совместимость предполагаемой функции анализа или градуировки, вычисляют степень соответствия Г, определяемую как максимальное значение взвешенных расхождений $\left|\hat{x}_{ij} - x_{ij}\right| / u(x_{ij})$ и $\left|\hat{y}_{ij} - y_{ij}\right| / u(y_{ij})$ между координатами измеренных и исправленных точек градуировки ($j = [1\ldots, p]$).

Функцию считают приемлемой, если параметр $\Gamma \le 2$.

Если для определенного порядка полинома модель тестовой проверки не выполняется, для нахождения модели, которая совместима с набором данных градуировки, исследуют другие модели отклика.

Если рассмотрены и признаны приемлемыми несколько функций, то окончательный выбор делают следующим образом:

a) в случае, когда физическая модель поведения отклика реализована в аналитической системе, и если приемлема функция, соответствующая этой модели, следует использовать эту функцию;

b) в случае, когда никакая физическая модель не реализована и если несколько функций дают одинаковое соответствие, т. е. близкие величины степени соответствия параметра Г, применяют наиболее простую функцию с самым низким числом параметров;

c) в случае, когда никакая физическая модель не реализована и приемлемые функции значительно отличаются по величине их соответствия, применяют функцию, которая дает лучшее соответствие с самым низким значением параметра Г.

В дополнение к процедурам, описанным выше, следует проанализировать вид графика каждой вычисленной функции отклика. Такая визуальная проверка необходима для обнаружения ошибочных корреляций за пределами определяемого диапазона компонента, которые могут происходить из-за отсутствия проверки на локальное соответствие кривой градуировочным точкам. Такие ошибочные функции возникают в случае применения полиномиальной функции отклика, которая может показать немонотонное поведение при хорошем соответствии отдельных точек. Возможен также другой случай ошибочной корреляции, если по ошибке одно значение неопределенности из градуировочных данных слишком мало. Тогда эта градуировочная точка даст ошибочно очень высокий вес. Следовательно, кривая отклика принудительно пройдет через нее, не учитывая другие градуировочные точки.

При некоторых обстоятельствах набор данных градуировки может быть несоответствующим до такой степени, что ни одна из полиномиальных функций не будет приемлемой, поскольку Г > 2 для всех испытуемых функций отклика. Например, такое часто случается вследствие групповой градуировки при существенном смещении сигнала прибора в течение суток и невозможности проведения процедуры коррекции смещения.

6.6.4 Погрешности

6.6.4.1 Общие положения

При вычислении молярной доли каждого компонента (i = [1,..., q]) в приборе реализуется аналитическая функция $x_i = G_{i\,\text{принят}}(y_i)$, обратная области функции градуировки. Молярная доля, определенная прибором, будет иметь погрешность для любого компонента, истинный отклик которого отклоняется от этой принятой функции. Погрешности определяют сравнением расчетного компонентного состава, вычисленного по истинному отклику прибора и по реализованному в системе сбора и обработки данных отклику. Кроме того, распределение погрешностей существенно зависит от состава используемой градуировочной газовой смеси. Поэтому приборные погрешности следует вычислять в совокупности с составом применяемой градуировочной газовой смеси.

6.6.4.2 Содержание (молярная доля)

Реализованная в системе сбора и обработки данных прибора аналитическая функция, определенная в 6.2.1, описывается формулой

$$x_i = G_{i\,\text{принят}}(y_i). \tag{6}$$

Аналогичным образом истинная функция градуировки, определенная с помощью вышеописанной процедуры оценки эффективности, описывается формулой

$$y_i = F_{i\,\text{истин}}(x_i). \tag{7}$$

В градуировочной точке, где данные функции совпадают, измеренную молярную долю i-го компонента $x^*_{i\,\text{изм}}$ вычисляют по формуле

$$x^*_{i\text{изм}} = x_{i\text{град}} \cdot \frac{G_{i\text{принят}}\left[F_{i\text{истин}}(x_{i\text{истин}})\right]}{G_{i\text{принят}}\left[F_{i\text{истин}}(x_{i\,\text{град}})\right]}. \tag{8}$$

Следовательно, для истинной молярной доли $x_{i\,\text{истин}}$ в измеренной пробе газа, применив градуировочную газовую смесь с содержанием i-го компонента $x_{i\,\text{град}}$, измеренная ненормализованная молярная доля будет равна $x^*_{i\,\text{изм}}$.

После нормализации полученного состава для всех компонентов определяют абсолютную погрешность измеренной молярной доли по формуле

$$x_{i\,\text{изм}} = \frac{x^*_{i\text{изм}}}{\sum_i x^*_{i\text{изм}}}. \tag{9}$$

Поэтому расчетную погрешность определения каждого компонента δx_i вычисляют по формуле

$$\sigma x_{i\,\text{изм}} = x_{i\,\text{изм}} - x_{i\,\text{истин}}. \tag{10}$$

Погрешности нормализованной молярной доли следует определять многократно в автономном режиме, применяя методы Монте-Карло по *ГОСТ 34100.3.1*. Следует создать набор из 10 000 гипотети-

ческих составов природного газа, где молярная доля каждого компонента в газе находится в пределах всего возможного диапазона, определенного в 6.1.3.

Для более точного моделирования измерений сформированные составы, используемые при моделировании, не должны быть строго случайными. Составы следует формировать, руководствуясь рядом известных правил, связывающих количество одного углеводородного компонента с количеством следующего за ним углеводорода в гомологическом ряду.

Алгоритм, используемый для генерации составов природного газа, должен также в каждом случае содержать правила отношения изомеров бутана и пентана к нормальным углеводородам. В рамках данного метода составы природного газа, не встречающиеся в природе, не характерные для реальных проб, во время моделирования не создают.

6.6.4.3 Характеристики (физические свойства)

В ходе каждого моделирующего исследования устанавливают истинный и измеренный состав молярных долей $x_{i\ \text{истин}}$ и $x_{i\ \text{изм}}$ соответственно.

Погрешности физических свойств вычисляют по разнице между определенным свойством истинного и измеренного составов.

Например, реальную высшую объемную теплоту сгорания H_V, МДж/м^3, при стандартных температурах измерения и сгорания и стандартном давлении измерения в соответствии с *ГОСТ 31369*, определяют по формуле

$$H_V = (H_V)_G(t_1, t_2, p_2) = \frac{(H_C)^o_G(t_1)}{V} = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left\{x_i \cdot \left[(H_C)^o_G\right]_i(t_1)\right\} \cdot \frac{p_2}{R \cdot t_2}}{1 - \left(\frac{p_2}{p_0}\right) \cdot \left[\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot s_i(t_2, p_0)\right]^2}, \quad (11)$$

где t_1 — температура сгорания, K;

t_2 — температура измерения, K;

p_2 — *давление измерения, кПа;*

p_0 — *стандартное давление измерения, равное 101,325 кПа;*

$\left[(H_C)^o_G\right]_i(t_1)$ — *идеальная высшая молярная теплота сгорания при температуре сгорания t_1 для i-го компонента в соответствии с ГОСТ 31369—2021 (таблица 3), кДж/моль;*

V — *молярный* объем, *м^3/кмоль;*

R — *универсальная газовая постоянная (R = 8,3144626 Дж/(моль · K);*

$s_i(t_2, p_0)$ — *коэффициент суммирования для i-го компонента при температуре измерения t_2 и стандартном давлении p_0.*

Подставив $x_{i\ \text{истин}}$ и $x_{i\ \text{изм}}$ в правую часть этого уравнения, получим $H_{V\ \text{истин}}$ и $H_{V\ \text{изм}}$ соответственно. Тогда

$$\delta H_{V\ \text{изм}} = H_{V\ \text{изм}} - H_{V\ \text{истин}}. \quad (12)$$

При использовании таких же принципов для погрешностей других свойств можно получить аналогичные выражения.

6.6.4.4 Распределение погрешности

Для каждого из 10 000 предполагаемых составов природного газа следует вычислить погрешности для каждого компонента и измеренных физических свойств, как указано выше. Полученное распределение погрешностей упорядочивают и проверяют по выбранному критерию измеряемой величины на минимальную, среднюю и максимальную погрешности значения компонента и физических свойств. Эти погрешности и есть контрольные точки эффективности прибора по измеряемому диапазону определяемых составов.

6.6.5 Неопределенности погрешностей

6.6.5.1 Общие положения

Поскольку отсутствуют неопределенности истинного значения предполагаемой молярной доли и вычисленных по ним свойств, неопределенности погрешностей $u(\delta x_i)$ и $u(\delta P)$ будут равны неопределенностям измерения молярной доли компонента $u(x_{i\ \text{изм}})$ и вычисленных свойств $u(P_{\text{изм}})$ соответственно.

6.6.5.2 Содержание (молярная доля)

Оценку неопределенностей несмещенного измерения молярной доли $u(x_{i\ \text{изм}})$ проводят по *ГОСТ 31371.2*. При этом выбор способа вычисления неопределенности (при анализе по типу 1 или 2) осуществляет пользователь в зависимости от аналитической задачи.

6.6.5.3 Характеристики (физические свойства)

Оценку неопределенностей несмещенного измерения физических свойств $u(P)$, вычисленных по составу и являющихся производными $u(x_{i\ изм})$ и других источников неопределенности, проводят по *ГОСТ 31369*.

Вычисление других физических свойств по составу можно другими методами, не включенными в *ГОСТ 31369*, при условии, что эти свойства вычисляют по согласованной или утвержденной методике и неопределенности этих свойств оценивают по *ГОСТ 34100.3*.

6.6.6 Оценка эффективности прибора

В предыдущих разделах описаны процедуры вычисления погрешности измеренной молярной доли и соответствующего свойства, вычисляемого по составу, для каждого из N наборов предполагаемых составов, а также вычисления неопределенности погрешности молярной доли (или вычисленного свойства). Как указано ниже, данная информация преобразуется в единичное среднее значение погрешности и неопределенности, поскольку для оценки эффективности прибора при анализе определенных газов применяют определенную градуировочную газовую смесь.

В приложении В приведено обоснование подхода, принятого в соответствии с *ГОСТ 34100.3*.

Вычисляют среднее значение погрешности молярной доли и свойств по формуле

$$\overline{\delta P} = \frac{\sum_{t=1}^{N} \delta P_t}{N}, \tag{13}$$

где δP_t — погрешность (молярной доли компонента или свойства), вычисленная для t-го из N предполагаемых составов.

Вычисляют стандартную неопределенность среднего значения погрешности, определенного выше, взяв квадратный корень выражения:

$$u_c^2(\overline{\delta P}) = \overline{u^2\left[\delta P(t)\right]} + u^2(\overline{\delta P}), \tag{14}$$

где $\overline{u^2\left[\delta P(t)\right]}$ — среднее арифметическое квадратов стандартных неопределенностей погрешности, вычисленной для каждого из N предполагаемых составов;

$u^2(\overline{\delta P})$ — дисперсия погрешностей, вычисленных для каждого из N предполагаемых составов.

Вычисляют расширенную неопределенность среднего значения погрешности, применив соответствующий коэффициент охвата k:

$$u_c(\overline{\delta P}) = k \cdot x \cdot u_c(\overline{\delta P}). \tag{15}$$

7 Интерпретация

7.1 Общие принципы

Эффективность прибора кратко выражают средним значением погрешности и ее расширенной неопределенности.

Эту информацию можно использовать одним из двух способов:

a) для сравнения эффективности по интересующему диапазону предполагаемых составов с заданными нормами эффективности; или

b) для определения диапазона каждого конкретного компонента, в котором погрешности измерения состава или свойств не превышают заданных норм.

7.2 Спецификация заданной эффективности

Как правило, требуемую эффективность прибора определяют по показателям максимальной допустимой погрешности (МДП) и максимальной допустимой систематической погрешности (МДСП). Соответствие этим характеристикам устанавливают, если соблюдаются соответствующие условия:

$$\left|\overline{\delta P}\right| + u_c(\overline{\delta P}) \le \text{МДП}, \tag{16}$$

$$\left|\overline{\delta P}\right| \le \text{МДСП}. \tag{17}$$

7.3 Определение аналитического диапазона прибора

В целях определения аналитического диапазона оцениваемого прибора:

a) выполняют оценку эффективности для первично выбранного диапазона определяемых компонентов. Оценивают эффективность прибора путем сравнения с заданными МДП и МДСП в соответствии с 7.2;

b) если эффективность прибора не соответствует заданным требованиям эффективности, уменьшают диапазон одного или более компонентов и повторяют вычисления с помощью нового набора предполагаемых составов с ограниченными диапазонами, после чего снова сравнивают с заданными МДП и МДСП;

c) повторяют шаги по перечислениям a) и b) до тех пор, пока выбранный диапазон для каждого компонента не будет соответствовать удовлетворительному значению эффективности прибора;

d) если эффективность прибора, определенная первоначально согласно перечислению a), соответствует заданному нормативу, для одного или нескольких компонентов может быть выбран более широкий диапазон и шаги по перечислениям a) и b) повторяют до тех пор, пока не будет получен желаемый аналитический диапазон.

7.4 Критерии выбора предполагаемых составов

Значения средней погрешности и ее вычисленной неопределенности, вычисленной в соответствии с 6.6.6, зависят от выбора предполагаемых составов, используемых при моделировании. При оценке соответствия результатов определения эффективности прибора заданным критериям учитывают следующие существенные факторы:

a) значение МДП выбирают на основании нормативных или контрактных требований, или просто на основе пользовательских критериев (установленного норматива). При анализе природных газов внутри заданного аналитического диапазона значение МДП выбирают из статистических соображений таким образом, чтобы вероятность превышения норматива МДП погрешностью прибора была прогнозируемая (на основе того, что МДП отражает уровень вероятности, связанной с коэффициентом охвата k). Применительно к выбору составов, используемых для моделирования, допускают случайный выбор предполагаемых составов из аналитического диапазона, молярные доли компонентов которого не коррелируют, а некоторые из предполагаемых составов нетипичны для природного газа;

b) значение МДСП выбирают на основании тех же соображений, что и МДП. Величину МДСП выбирают такой, чтобы за длительный период времени любая постоянная погрешность измеренного компонентного состава и свойства была достаточно мала, чтобы считаться значимой (т. е. прибор не имеет значимой систематической погрешности). В этой ситуации неприемлем случайный выбор предполагаемых компонентных составов и некоррелированных молярных долей компонентов. Предполагаемые составы должны быть представлены или газами, фактически приданными прибору (если оценивают ретроспективная совместимость с требованиями эффективности), или газами, которыми, вероятно, будет обеспечен прибор в будущем (если оценивается будущее соответствие с параметрами эффективности).

Приложение А
(справочное)

Пример применения с использованием газовой хроматографии

А.1 Аналитические требования

Потоковый прибор обеспечивает требуемый анализ компонентного состава природного газа, на основании которого методом по *ГОСТ 31369* вычисляют значение высшей объемной теплоты сгорания. Измеряемыми компонентами являются: азот, диоксид углерода и все насыщенные углеводороды от C_1 до C_5. Компоненты с числом атомов углерода больше пяти измеряют как индивидуальные компоненты или как составной (групповой) «псевдокомпонент», обозначаемый C_{6+}. Если эти компоненты измеряют как индивидуальные, после анализа они суммируются в компонент C_{6+}. Измеренное содержание гелия в природном газе может оказаться нулевым. Прибор будет функционировать в качестве устройства для определения теплоты сгорания, и требования эффективности определяются в соответствии со следующим примером.

Рабочие требования

Высшая теплота сгорания, вычисленная для реального газа при стандартных условиях *25 °С* (сгорание) и *20 °С*, 1,01325 бар (измерение). Для вычисления высшей теплоты сгорания компоненту C_{6+} присваивают свойства *н*-гексана.

Максимально допустимая погрешность МДП составляет 0,1 МДж/м^3.

Примечание — МДП применима к любому составу в определяемом аналитическом диапазоне прибора. Соответствие норме МДП оценивают для доверительной вероятности 95 % при коэффициенте охвата $k = 2$.

Максимально допустимая систематическая погрешность МДСП составляет 0,025 МДж/м^3.

Примечание — МДСП применима только к ожидаемому составу при нормальной работе прибора.

Аналитический диапазон прибора в единицах молярной доли компонентов, %

Компонент	Минимальное значение	Максимальное значение
Азот	0,10	12,00
Диоксид углерода	0,05	8,00
Метан	64,00	98,50
Этан	0,10	14,00
Пропан	0,05	8,00
Изобутан	0,010	1,20
н-Бутан	0,010	1,20
Неопентан	0,005	0,05
Изопентан	0,005	0,35
н-Пентан	0,005	0,35
н-Гексан	0,005	0,35

Примечания

1 Характеристики приведены выше в качестве примера, не предназначены и не целесообразны для любого применения. Предполагается, что пользователи настоящего стандарта оценят соответствующий уровень эффективности для своих конкретных требований.

2 Требуемая эффективность данного средства измерения определяется лишь в отношении одного физического свойства, вычисляемого на основе компонентного состава. Если спецификация определяет эффективность с точки зрения измеренных молярных долей компонентов природного газа, то она может быть определена в соответствии с 6.6.5.2.

А.2 Описание метода

Аналитический метод предназначен для измерения азота, диоксида углерода, метана, этана, пропана, двух бутанов, трех пентанов и всех C_{6+} в природном газе. Метод предназначен для определения состава газового потока, азот измеряют совместно с кислородом.

В методе используют газохроматографическое измерение с использованием детектора по теплопроводности и гелия в качестве газа-носителя. Для разделения пропана и высших углеводородов используют колонку, разделяющую компоненты согласно температурам их кипения. Переключающий вентиль отсекает легкие компоненты: азот, диоксид углерода, метан и этан на колонку с пористым полимером, где они анализируются в конце цикла из-

мерения. Колонка, разделяющая компоненты согласно их температурам кипения, состоит из двух частей, короткую часть (предварительную колонку) используют для быстрой обратной продувки компонентов C_{6+} на детектор.

Градуировку выполняют с использованием одной градуировочной газовой смеси с интервалом 24 ч; при обработке данных предполагается, что формой кривой отклика для каждого компонента является прямая, проходящая через начало координат (т. е. принятая функция отклика будет $x_i = b_{1,i} \cdot y_i$). Компонентный состав градуировочной газовой смеси совместно с неопределенностью компонентов приведен ниже.

Компонентный состав градуировочной газовой смеси в единицах молярной доли, %

Компонент	x_i	$U(x_i)$	$u(x_i)$
Азот	4,50	0,0270	0,0135
Диоксид углерода	3,30	0,0130	0,0065
Метан	80,46	0,0900	0,0450
Этан	7,00	0,0310	0,0155
Пропан	3,30	0,0110	0,0055
Изобутан	0,50	0,0028	0,0014
н-Бутан	0,50	0,0032	0,0016
Неопентан	0,11	0,0018	0,0009
Изопентан	0,11	0,0010	0,0005
н-Пентан	0,11	0,0014	0,0007
н-Гексан	0,11	0,0018	0,0009

Примечание — Компонентный состав и расширенная неопределенность приведены в паспорте градуировочной газовой смеси, выданном лабораторией, аккредитованной согласно требованиям *ГОСТ ISO/IEC 17025*. Стандартную неопределенность вычисляют по расширенной неопределенности с использованием коэффициента охвата $k = 2$, который указан в паспорте градуировочной газовой смеси.

А.3 Рабочие эталоны

Были приготовлены семь рабочих эталонных газовых смесей, содержащих азот, диоксид углерода, метан, этан, пропан, изобутан, *н*-бутан, неопентан, изопентан, *н*-пентан и *н*-гексан с молярными долями, охватывающими диапазон, описанный в аналитических требованиях. Компонентный состав этих смесей, под номерами от 401 до 407, приведен в таблице А.1. Неопределенности компонентов этих смесей приведены в таблице А.2.

Таблица А.1 — Компонентный состав рабочих эталонных газовых смесей в единицах молярной доли, %

Компонент смеси	Рабочая эталонная газовая смесь						
	401	402	403	404	405	406	407
Азот	0,1033	0,9876	2,5078	4,4346	6,4536	8,9722	11,9412
Диоксид углерода	0,0475	1,4901	7,9555	2,9817	0,5015	6,0345	4,5005
Метан	98,4593	92,3729	74,2930	85,8019	80,0742	69,8271	63,7423
Этан	0,1076	2,4936	8,0651	1,0053	11,0025	5,0583	14,1518
Пропан	0,0512	1,5117	5,8731	4,5168	0,4998	7,9302	2,9887
Изобутан	0,4076	0,1518	0,6511	0,0069	0,0498	0,8844	1,1952
н-Бутан	0,0129	0,0503	0,1481	0,3922	0,6403	1,1832	0,8928
Неопентан	0,1523	0,1011	0,0484	0,3559	0,2171	0,0047	0,2881
Изопентан	0,0984	0,2776	0,2092	0,3488	0,0050	0,0501	0,1489
н-Пентан	0,2093	0,2810	0,1487	0,0073	0,3448	0,0499	0,1005
н-Гексан	0,3507	0,2824	0,1001	0,1486	0,2114	0,0054	0,0501

Таблица А.2 — Стандартная неопределенность компонентного состава рабочих эталонных газовых смесей в единицах молярной доли, %

Компонент смеси	Рабочая эталонная газовая смесь						
	401	402	403	404	405	406	407
Азот	0,0036	0,0065	0,0285	0,0306	0,0124	0,0286	0,0285
Диоксид углерода	0,0043	0,0079	0,0224	0,0115	0,0030	0,0219	0,0181
Метан	0,0108	0,0160	0,0372	0,0339	0,0223	0,0385	0,0371
Этан	0,0030	0,0082	0,0213	0,0083	0,0196	0,0187	0,0307
Пропан	0,0011	0,0070	0,0166	0,0139	0,0024	0,0244	0,0110
Изобутан	0,0026	0,0015	0,0038	0,0003	0,0008	0,0051	0,0064
н-Бутан	0,0006	0,0026	0,0020	0,0031	0,0042	0,0066	0,0055
Неопентан	0,0024	0,0026	0,0017	0,0061	0,0038	0,0006	0,0047
Изопентан	0,0024	0,0030	0,0019	0,0030	0,0006	0,0008	0,0018
н-Пентан	0,0052	0,0039	0,0020	0,0006	0,0042	0,0009	0,0015
н-Гексан	0,0057	0,0046	0,0018	0,0024	0,0034	0,0007	0,0009

Оценку эффективности проводили с использованием экспериментального способа групповой градуировки. Корректировку потенциального смещения прибора с учетом длительности временного периода оценки не проводили. В таблице А.3 приведены значения площади пиков компонентов в единицах счета для шести анализов каждой смеси после исключения выбросов.

Таблица А.3 — Значения площадей пиков (в единицах счета) для шести повторов каждой рабочей эталонной газовой смеси

Смесь	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 3	Измерение 4	Измерение 5	Измерение 6
Азот						
401	674 952	670 100	678 244	662 136	659 400	656 324
402	5 979 290	5 975 530	5 968 710	5 959 440	5 939 690	5 938 540
403	14 919 700	14 911 100	14 918 400	14 916 200	14 905 00	14 905 300
404	26 515 100	26 528 700	26 495 000	26 535 700	26 482 400	26 463 900
405	37 950 400	38 013 900	37 993 800	37 971 100	38 019 100	37 970 800
406	52 667 900	52 667 100	52 668 700	52 704 300	52 642 400	52 671 700
407	69 976 000	69 963 500	69 954 700	69 923 000	69 919 100	69 917 200
Диоксид углерода						
401	369 630	357 800	360 700	361 980	361 660	362 730
402	10 374 900	10 378 700	10 371 500	10 367 700	10 363 600	10 373 700
403	55 707 000	55 703 300	55 766 200	55 773 800	55 741 900	55 763 900
404	20 851 500	20 848 900	20 835 800	20 878 900	20 848 500	20 853 600
405	3 561 460	3 576 990	3 570 910	3 565 540	3 571 060	3 563 420
406	42 352 500	42 351 200	42 352 300	[a]	42 338 800	42 348 500
407	31 596 900	31 590 600	31 602 300	31 596 100	31 597 900	31 602 000

Продолжение таблицы А.3

Смесь	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 3	Измерение 4	Измерение 5	Измерение 6
Метан						
401	465 737 000	465 398 000	465 395 000	465 731 000	465 908 000	465 617 000
402	439 578 000	439 264 000	439 248 000	439 469 000	438 906 000	439 400 000
403	358 893 000	359 013 000	359 462 000	359 320 000	359 150 000	359 600 000
404	410 119 000	410 530 000	410 044 000	410 576 000	410 405 000	410 494 000
405	384 730 000	385 486 000	385 164 000	385 261 000	385 469 000	384 975 000
406	339 398 000	339 473 000	339 401 000	339 729 000	339 289 000	339 479 000
407	312 414 000	312 471 000	312 480 000	312 470 000	312 440 000	312 396 000
Этан						
401	879 870	874 690	877 570	875 780	876 150	875 200
402	19 774 100	19 775 000	19 779 000	19 767 600	19 759 500	19 769 100
403	63 586 500	63 599 900	63 660 500	63 667 900	63 627 000	63 649 700
404	7 998 280	7 999 530	7 987 460	8 007 490	7 994 990	7 994 730
405	86 263 800	86 493 800	86 446 400	86 327 900	86 523 200	86 341 600
406	40 079 000	40 083 700	40 084 100	40 110 200	40 073 100	40 096 400
407	110 611 000	110 602 000	110 640 000	110 622 000	110 621 000	110 647 000
Пропан						
401	556 632	545 264	549 936	553 376	550 264	550 048
402	16 141 700	16 150 000	16 149 600	16 139 100	16 132 100	16 142 100
403	62 638 800	62 659 700	62 710 500	62 721 700	62 684 600	62 712 400
404	48 192 200	48 194 500	48 164 100	48 252 700	48 195 800	48 193 200
405	5 304 290	5 318 460	5 313 120	5 309 400	5 320 760	5 311 400
406	84 330 600	84 338 300	84 345 300	84 413 600	84 314 800	84 305 700
407	31 748 000	31 747 200	31 751 700	31 741 600	31 743 100	31 747 500
Изобутан						
401	4 960 830	4 953 590	4 955 070	4 961 540	4 959 560	4 956 780
402	1 837 150	1 835 020	1 834 850	1 834 500	1 835 780	1 837 620
403	7 935 690	7 938 390	7 938 040	7 943 280	7 943 730	7 944 150
404	97 416	98 384	98 152	96 952	97 496	96 952
405	599 488	602 240	600 152	595 984	598 000	601 688
406	10 705 500	10 703 900	10 709 600	10 750 000	10 737 800	10 710 600
407	14 512 400	14 511 200	14 516 500	14 506 300	14 510 600	14 511 400
н-Бутан						
401	142 576	139 520	139 672	144 648	142 408	142 040

Продолжение таблицы А.3

Смесь	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 3	Измерение 4	Измерение 5	Измерение 6
402	633 824	630 312	629 696	628 344	633 088	630 936
403	1 849 800	1 853 840	1 852 580	1 850 850	1 856 780	1 854 380
404	4 990 840	4 987 510	4 985 240	4 993 070	4 994 470	4 991 550
405	8 093 580	8 112 930	8105 380	8 088940	8 113 500	8 103 280
406	15 045 100	15 043 200	15 050 500	15 033 000	15 016 900	15 062 400
407	11 362 200	11 363 300	11 366 900	11 357 400	11 363 000	11 362 700
Неопентан						
401	2 010 200	2 011 950	2 015 980	2 017 630	2 015 940	2 015 460
402	1 348 430	1 346 980	1 343 940	1 343 570	1 345 900	1 343 720
403	627 624	630 424	624 824	624 360	630 400	629 016
404	4 757 860	4 760 430	4 759 850	4 762 960	4 762 610	4 755 490
405	2 894 480	2 899 460	2 897 850	2 887 990	2 899 340	2 896 540
406	55 784	52 016	56 096	54 920	58 824	54 77 6
407	3 853 270	3 851 560	3 853 660	3 850 050	3 848 490	3 851 260
Изопентан						
401	1 366 070	1 363 780	1 362 080	1 373 540	1 365 270	1 360 830
402	3 840 160	3 843 790	3 839 900	3 841 500	3 844 490	3 837 380
403	2 892 860	2 897 410	2 899 990	2 902 030	2 9063 00	2 901 380
404	[a]	4 824 380	4 824 140	4 826 060	4 824 240	4 822 820
405	76 200	77 456	78 288	75 400	75 992	76 000
406	693 416	691 672	692 328	691 208	686 456	689 288
407	2 056 740	2 062 240	2 058 390	2 054 710	2 057 180	2 061 200
н-Пентан						
401	2 937 110	2 929 700	2 929 880	2 935 270	2 941 930	2 931 510
402	3 947 460	3 950 370	3 945 440	3 949 300	3 954 560	3 950 380
403	2 102 140	2 110 060	2 111 660	2 110 980	2 117 560	2 105 930
404	107 768	101 776	105 336	101 320	99 512	105 312
405	4 840 860	4 857 220	4 855 860	4 846 340	4 864 450	4 849 240
406	705 992	708 224	707 752	703 384	701 320	701 432
407	1 416 060	1 423 100	1 418 580	1 413 400	1 417 500	1 421 620
н-Гексан						
401	5 379 880	5 393 470	5 375 730	5 391 140	5 393 500	5 386 210
402	4 385 630	4 387 340	4 376 720	4 383 220	4 384 430	4 378 080
403	1 568 640	1 571 010	1 566 890	1 576 000	1 569 730	1 574 070
404	2 353 440	2 353 700	2 349 130	2 354 490	2 350 710	2 350 590

Окончание таблицы А.3

Смесь	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 3	Измерение 4	Измерение 5	Измерение 6
405	3 325 880	3 330 810	3 333 180	3 330 400	3 337 610	3 325 500
406	83 648	80 296	80 052	76 984	75 960	83 012
407	762 788	764 712	763 592	764 304	765 332	760 548
[a] Удаленный выброс.						

А.4 Вычисления

А.4.1 Регрессионный анализ

В таблице А.4 приведены параметры аналитической функции b_z и функции градуировки a_z, вычисленные методом регрессии обобщенных наименьших квадратов для полиномов порядков 1, 2 и 3.

А.4.2 Проверка и выбор функций анализа и градуировки

Проверка степени соответствия Г для каждой из подбираемых функций, приведенных в таблице А.4, и применение положений, описанных в 6.6.3, приводит к выбору аналитической функции и функции градуировки, указанных в таблицах А.5 и А.6 соответственно.

Таблица А.4 — Параметры аналитической функции b_z и градуировочной функции a_z

Функция	Параметр				
Азот — аналитическая функция:	Г	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	2,11	$-1{,}479 \cdot 10^{-2}$	$1{,}704 \cdot 10^{-7}$	—	—
квадратическая	1,40	$-1{,}057 \cdot 10^{-2}$	$1{,}683 \cdot 10^{-7}$	$3{,}974 \cdot 10^{-17}$	
кубическая	1,25	$-7{,}215 \cdot 10^{-3}$	$1{,}660 \cdot 10^{-7}$	$1{,}466 \cdot 10^{-16}$	$-1{,}101 \cdot 10^{-24}$
Азот — градуировочная функция:	Г	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	2,11	$8{,}684 \cdot 10^{4}$	$5{,}870 \cdot 10^{6}$	—	—
квадратическая	1,41	$6{,}337 \cdot 10^{4}$	$5{,}939 \cdot 10^{6}$	$-7{,}881 \cdot 10^{3}$	
кубическая	1,23	$4{,}368 \cdot 10^{4}$	$6{,}023 \cdot 10^{6}$	$-3{,}019 \cdot 10^{4}$	$1{,}340 \cdot 10^{3}$
Диоксид углерода — аналитическая функция:	Г	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	1,71	$-5{,}696 \cdot 10^{-3}$	$1{,}429 \cdot 10^{-7}$	—	—
квадратическая	1,33	$-7{,}543 \cdot 10^{-3}$	$1{,}435 \cdot 10^{-7}$	$-1{,}488 \cdot 10^{-17}$	—
кубическая	1,15	$-8{,}778 \cdot 10^{-3}$	$1{,}441 \cdot 10^{-7}$	$-5{,}424 \cdot 10^{-17}$	$5{,}454 \cdot 10^{-25}$
Диоксид углерода — градуировочная функция:	Г	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	1,71	$3{,}985 \cdot 10^{4}$	$6{,}998 \cdot 10^{6}$	—	—
квадратическая	1,33	$5{,}262 \cdot 10^{4}$	$6{,}967 \cdot 10^{6}$	$5{,}123 \cdot 10^{3}$	—
кубическая	1,15	$6{,}069 \cdot 10^{4}$	$6{,}939 \cdot 10^{6}$	$1{,}813 \cdot 10^{4}$	$-1{,}270 \cdot 10^{3}$
Метан — аналитическая функция:	Г	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	1,63	–6,999	$2{,}263 \cdot 10^{-7}$	—	—
квадратическая	0,62	–3,903	$2{,}099 \cdot 10^{-7}$	$2{,}119 \cdot 10^{-17}$	—
кубическая	0,38	$-1{,}766 \cdot 10$	$3{,}188 \cdot 10^{-7}$	$-2{,}628 \cdot 10^{-16}$	$2{,}442 \cdot 10^{-25}$
Метан — градуировочная функция:	Г	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	1,63	$3{,}092 \cdot 10^{7}$	$4{,}419 \cdot 10^{6}$	—	—

Продолжение таблицы А.4

Функция	Параметр				
квадратическая	0,61	$1{,}931 \cdot 10^{7}$	$4{,}715 \cdot 10^{6}$	$-1{,}839 \cdot 10^{3}$	—
кубическая	0,39	$6{,}560 \cdot 10^{7}$	$2{,}951 \cdot 10^{6}$	$2{,}027 \cdot 10^{4}$	$-9{,}115 \cdot 10$
Этан — аналитическая функция:	Г	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	2,68	$-6{,}944 \cdot 10^{-3}$	$1{,}272 \cdot 10^{-7}$	—	—
квадратическая	0,51	$-2{,}125 \cdot 10^{-3}$	$1{,}256 \cdot 10^{-7}$	$2{,}040 \cdot 10^{-17}$	—
кубическая	0,35	$-2{,}877 \cdot 10^{-3}$	$1{,}261 \cdot 10^{-7}$	$4{,}253 \cdot 10^{-18}$	$1{,}188 \cdot 10^{-25}$
Этан — градуировочная функция:	Г	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	2,68	$5{,}456 \cdot 10^{4}$	$7{,}859 \cdot 10^{6}$	—	—
квадратическая	0,50	$1{,}712 \cdot 10^{4}$	$7{,}959 \cdot 10^{6}$	$-9{,}880 \cdot 10^{3}$	
кубическая	0,36	$2{,}262 \cdot 10^{4}$	$7{,}934 \cdot 10^{6}$	$-2{,}683 \cdot 10^{3}$	$-4{,}120 \cdot 10^{2}$
Пропан — аналитическая функция:	Г	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,81	$-3{,}082 \cdot 10^{-4}$	$9{,}387 \cdot 10^{-8}$	—	—
квадратическая	0,77	$-3{,}582 \cdot 10^{-4}$	$9{,}390 \cdot 10^{-8}$	$-5{,}963 \cdot 10^{-19}$	—
кубическая	0,93	$-7{,}580 \cdot 10^{-4}$	$9{,}425 \cdot 10^{-8}$	$-1{,}893 \cdot 10^{-17}$	$1{,}861 \cdot 10^{-25}$
Пропан — градуировочная функция:	Г	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	0,81	$3{,}284 \cdot 10^{3}$	$1{,}065 \cdot 10^{7}$	—	—
квадратическая	0,77	$3{,}818 \cdot 10^{3}$	$1{,}065 \cdot 10^{7}$	$7{,}252 \cdot 10^{2}$	
кубическая	0,93	$8{,}056 \cdot 10^{3}$	$1{,}061 \cdot 10^{7}$	$2{,}291 \cdot 10^{4}$	$-2{,}399 \cdot 10^{3}$
Изобутан — аналитическая функция:	Г	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	1,56	$-9{,}323 \cdot 10^{-3}$	$8{,}250 \cdot 10^{-8}$	—	—
квадратическая	1,37	$-1{,}016 \cdot 10^{-3}$	$8{,}292 \cdot 10^{-8}$	$-4{,}405 \cdot 10^{-17}$	—
кубическая	0,85	$-1{,}203 \cdot 10^{-3}$	$8{,}412 \cdot 10^{-8}$	$-3{,}838 \cdot 10^{-16}$	$1{,}910 \cdot 10^{-23}$
Изобутан — градуировочная функция:	Г	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	1,56	$1{,}130 \cdot 10^{4}$	$1{,}212 \cdot 10^{7}$	—	—
квадратическая	1,37	$1{,}227 \cdot 10^{4}$	$1{,}206 \cdot 10^{7}$	$7{,}994 \cdot 10^{4}$	—
кубическая	0,84	$1{,}436 \cdot 10^{4}$	$1{,}188 \cdot 10^{7}$	$6{,}813 \cdot 10^{5}$	$-4{,}105 \cdot 10^{5}$
н-Бутан — аналитическая функция:	Г	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,49	$1{,}718 \cdot 10^{-3}$	$7{,}854 \cdot 10^{-8}$	—	—
квадратическая	0,49	$1{,}704 \cdot 10^{-3}$	$7{,}857 \cdot 10^{-8}$	$-3{,}381 \cdot 10^{-18}$	—
кубическая	0,49	$1{,}698 \cdot 10^{-3}$	$7{,}860 \cdot 10^{-8}$	$-1{,}039 \cdot 10^{-17}$	$3{,}590 \cdot 10^{-25}$
н-Бутан — градуировочная функция:	Г	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	0,49	$-2{,}187 \cdot 10^{4}$	$1{,}273 \cdot 10^{7}$	—	—
квадратическая	0,49	$-2{,}169 \cdot 10^{4}$	$1{,}273 \cdot 10^{7}$	$6{,}984 \cdot 10^{3}$	—
кубическая	0,49	$-2{,}160 \cdot 10^{4}$	$1{,}272 \cdot 10^{7}$	$2{,}162 \cdot 10^{4}$	$-9{,}521 \cdot 10^{3}$

Окончание таблицы А.4

Функция	Параметр				
Неопентан — аналитическая функция:	Г	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,43	$6{,}610 \cdot 10^{-4}$	$7{,}486 \cdot 10^{-8}$	—	—
квадратическая	0,30	$5{,}556 \cdot 10^{-4}$	$7{,}559 \cdot 10^{-8}$	$-2{,}239 \cdot 10^{-16}$	—
кубическая	0,35	$5{,}026 \cdot 10^{-4}$	$7{,}624 \cdot 10^{-8}$	$-7{,}111 \cdot 10^{-16}$	$7{,}978 \cdot 10^{-23}$
Неопентан — градуировочная функция:	Г	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	0,43	$-8{,}839 \cdot 10^{3}$	$1{,}336 \cdot 10^{7}$	—	—
квадратическая	0,30	$-7{,}329 \cdot 10^{3}$	$1{,}323 \cdot 10^{7}$	$5{,}398 \cdot 10^{5}$	—
кубическая	0,35	$-6{,}562 \cdot 10^{3}$	$1{,}311 \cdot 10^{7}$	$1{,}706 \cdot 10^{6}$	$-2{,}553 \cdot 10^{6}$
Изопентан — аналитическая функция:	Г	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,49	$-3{,}565 \cdot 10^{-4}$	$7{,}241 \cdot 10^{-8}$	—	—
квадратическая	0,36	$-4{,}818 \cdot 10^{-4}$	$7{,}281 \cdot 10^{-8}$	$-1{,}075 \cdot 10^{-16}$	—
кубическая	0,22	$-6{,}514 \cdot 10^{-4}$	$7{,}379 \cdot 10^{-8}$	$-7{,}785 \cdot 10^{-16}$	$1{,}043 \cdot 10^{-22}$
Изопентан — градуировочная функция:	Г	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	0,49	$4{,}780 \cdot 10^{3}$	$1{,}382 \cdot 10^{7}$	—	—
квадратическая	0,36	$6{,}639 \cdot 10^{3}$	$1{,}373 \cdot 10^{7}$	$2{,}857 \cdot 10^{5}$	—
кубическая	0,22	$8{,}861 \cdot 10^{3}$	$1{,}355 \cdot 10^{7}$	$2{,}035 \cdot 10^{6}$	$-3{,}770 \cdot 10^{6}$
н-Пентан — аналитическая функция:	*Г*	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,41	$-1{,}201 \cdot 10^{-4}$	$7{,}097 \cdot 10^{-8}$	—	—
квадратическая	0,31	$1{,}219 \cdot 10^{-5}$	$7{,}056 \cdot 10^{-8}$	$1{,}135 \cdot 10^{-16}$	—
кубическая	0,30	$2{,}072 \cdot 10^{-6}$	$7{,}062 \cdot 10^{-8}$	$6{,}806 \cdot 10^{-17}$	$7{,}333 \cdot 10^{-24}$
н-Пентан — градуировочная функция:	Г	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	0,41	$1{,}692 \cdot 10^{3}$	$1{,}409 \cdot 10^{7}$	—	—
квадратическая	0,31	$-1{,}665 \cdot 10^{2}$	$1{,}417 \cdot 10^{7}$	$-3{,}167 \cdot 10^{5}$	—
кубическая	0,30	$-4{,}721 \cdot 10$	$1{,}416 \cdot 10^{7}$	$-2{,}117 \cdot 10^{5}$	$-2{,}380 \cdot 10^{5}$
Гексаны+ — аналитическая функция:	Г	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,98	$4{,}605 \cdot 10^{-4}$	$6{,}397 \cdot 10^{-8}$	—	—
квадратическая	1,15	$7{,}278 \cdot 10^{-4}$	$6{,}310 \cdot 10^{-8}$	$2{,}365 \cdot 10^{-16}$	—
кубическая	0,40	$1{,}800 \cdot 10^{-4}$	$6{,}644 \cdot 10^{-8}$	$-2{,}141 \cdot 10^{-15}$	$3{,}594 \cdot 10^{-22}$
Гексаны+ — градуировочная функция:	Г	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	0,98	$-7{,}200 \cdot 10^{3}$	$1{,}563 \cdot 10^{7}$	—	—
квадратическая	1,15	$-1{,}170 \cdot 10^{4}$	$1{,}585 \cdot 10^{7}$	$-9{,}384 \cdot 10^{5}$	—
кубическая	0,46	$-2{,}969 \cdot 10^{3}$	$1{,}508 \cdot 10^{7}$	$7{,}453 \cdot 10^{6}$	$-1{,}926 \cdot 10^{7}$

Таблица А.5 — Параметры выбранной аналитической функции анализа после проверки

Компонент смеси	Параметр функции			
	b_0	b_1	b_2	b_3
Азот	$-1{,}05721 \cdot 10^{-2}$	$1{,}68324 \cdot 10^{-7}$	$3{,}97373 \cdot 10^{-17}$	0
Диоксид углерода	$-5{,}69596 \cdot 10^{-3}$	$1{,}42904 \cdot 10^{-7}$	0	0
Метан	–6,99874	$2{,}26313 \cdot 10^{-7}$	0	0
Этан	$-2{,}12465 \cdot 10^{-3}$	$1{,}25619 \cdot 10^{-7}$	$2{,}03976 \cdot 10^{-17}$	0
Пропан	$-3{,}08162 \cdot 10^{-4}$	$9{,}38696 \cdot 10^{-8}$	0	0
Изобутан	$-9{,}32343 \cdot 10^{-4}$	$8{,}24983 \cdot 10^{-8}$	0	0
н-Бутан	$1{,}71761 \cdot 10^{-3}$	$7{,}85377 \cdot 10^{-8}$		0
Неопентан	$6{,}61023 \cdot 10^{-4}$	$7{,}48627 \cdot 10^{-8}$	0	0
Изопентан	$-3{,}56478 \cdot 10^{-4}$	$7{,}24071 \cdot 10^{-8}$	0	0
н-Пентан	$-1{,}20053 \cdot 10^{-4}$	$7{,}09679 \cdot 10^{-8}$	0	0
н-Гексан	$4{,}60462 \cdot 10^{-4}$	$6{,}39665 \cdot 10^{-8}$	0	0

Таблица А.6 — Параметры выбранной градуировочной функции анализа после проверки

Компонент смеси	Параметр функции			
	a_0	a_1	a_2	a_3
Азот	63 365,774	5 938 653,736	–7 881,0601	0
Диоксид углерода	39 845,644	6 997 729,157	0	0
Метан	30 924 178,877	4 418 661,180	0	0
Этан	17 122,226	7 959 319,117	–9 879,7101	0
Пропан	3 283,501	10 653 069,829	0	0
Изобутан	11 298,821	12 121 630,288	0	0
н-Бутан	–21 873,728	12 732 916,092	0	0
Неопентан	–8 838,744	13 358 418,860	0	0
Изопентан	4 779,839	13 815 281,180	0	0
н-Пентан	1 691,842	14 090 880,066	0	0
н-Гексан	–7 199,825	15 633 268,664	0	0

А.4.3 Погрешности теплоты сгорания и их неопределенности

Набор данных 10 000 предполагаемых составов природного газа разработан с использованием метода Монте-Карло *по ГОСТ 34100.3.1,* где каждый компонент находится в пределах определяемого аналитического диапазона по А.1. Некоторая выборка предполагаемых составов приведена в таблице А.7. Для каждого предполагаемого состава определены погрешности молярной доли каждого компонента и вычисляемого свойства. Определяемые требуемые значения погрешностей теплоты сгорания и неопределенностей погрешностей высшей теплоты сгорания (ВТС) вычисляют по аналитическим требованиям, указанным в А.1; это можно проиллюстрировать, используя расширенные неопределенности, приведенные в таблице А.8.

Таблица А.7 — Предполагаемые компонентные составы, применяемые для вычисления погрешностей

Состав	Содержание компонента в единицах молярной доли, %										
	N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	Изобутан	*н*-C_4H_{10}	Неопентан	Изопентан	*н*-C_5H_{12}	*н*-C_6H_{14}
Минимальное содержание	0,101	0,050	64,011	0,100	0,050	0,006	0,010	0,000	0,003	0,005	0,005
Среднее содержание	5,970	4,027	79,970	6,396	2,347	0,481	0,435	0,007	0,136	0,122	0,109
Максимальное содержание	11,999	8,000	98,463	13,998	7,996	1,200	1,200	0,034	0,350	0,350	0,350
1	9,632	0,665	68,699	12,082	6,451	0,562	1,044	0,010	0,333	0,321	0,202
2	1,236	7,316	69,042	13,549	6,368	0,950	0,798	0,009	0,229	0,310	0,195
…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…
…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…
9999	8,999	5,441	77,506	5,590	0,684	0,495	0,539	0,003	0,166	0,261	0,316
10 000	11,363	6,199	70,801	5,157	4,124	1,164	0,754	0,011	0,222	0,159	0,044

Таблица А.8 — Вычисленные погрешности и стандартные неопределенности погрешностей значений высшей теплоты сгорания

Состав	Вычисленное значение		
	ВТС, МДж/м^3	δ (ВТС), МДж/м^3	*u*[δ (ВТС)], МДж/м^3
Минимальное значение	29,760	–0,116	0,004
Среднее значение	39,231	0,000	0,021
Максимальное значение	48,734	0,076	0,038
1	42,602	–0,039	0,033
2	43,618	–0,089	0,026
…	…	…	…
…	…	…	…
9999	35,453	0,032	0,025
10 000	36,401	0,053	0,031
Примечание — Неопределенности компонентного состава и теплоты сгорания вычислены в соответствии с *ГОСТ 31371.2* и *ГОСТ 31369* (см. 6.6.5 настоящего стандарта).			

А.4.4 Значение погрешности высшей теплоты сгорания и ее неопределенность

Среднее значение погрешности высшей теплоты сгорания определяют по значению погрешностей по формуле

$$\overline{\delta P} = [(-0{,}039) + (-0{,}089) + \ldots + (0{,}032) + (0{,}053)]/10000 = 0{,}00005 \text{ МДж/м}^3. \quad (A.1)$$

Дисперсию для среднего значения погрешности высшей теплоты сгорания определяют по формуле

$$u_c^2(\overline{\delta P}) = \overline{u^2\left[\delta P(t)\right]} + u^2(\overline{\delta P}) = [(0{,}033^2 + 0{,}026^2 + \ldots + 0{,}025^2 + 0{,}031^2)]/10000)] + [(-0{,}039 - 0{,}00005)^2 +$$
$$+ (-0{,}089 - 0{,}00005)^2 + (-0{,}032 - 0{,}00005)^2 + (0{,}053 - 0{,}00005)^2]/10000 = 0{,}00085. \quad (A.2)$$

Следовательно, $u(\delta_{ВТС})$ = 0,02919 МДж/м^3 и $U(\delta_{ВТС})$ = 0,05837 МДж/м^3, принимая коэффициент охвата $k = 2$.

А.5 Интерпретация результатов

А.5.1 Заданные характеристики эффективности

Требуемую эффективность выражают с точки зрения максимально допустимой погрешности и максимально допустимой систематической погрешности:

$$\text{МДП} = \left|\overline{\delta_{\text{ВТС}}}\right| + U_c(\overline{\delta_{\text{ВТС}}}) = 0{,}00005 + 0{,}05837 = 0{,}05842 \ \ \text{МДж}/\text{м}^3. \quad \text{(А.3)}$$

Эффективность соответствует заданной МДП — 0,1 МДж/м^3.

$$\text{МДСП} = \left|\overline{\delta_{\text{ВТС}}}\right| = 0{,}00005 \ \ \text{МДж}/\text{м}^3. \quad \text{(А.4)}$$

Эффективность соответствует заданной МДСП — 0,025 МДж/м^3.

А.5.2 Определение аналитического диапазона прибора

Если прибор не соответствует характеристикам эффективности по определяемому аналитическому диапазону, повторяют действия по А.4.3 и А.4.4 при использовании сокращенного диапазона для одного или нескольких компонентов и сравнивают полученные значения с заданными нормами МДП и МДСП.

Если прибор соответствует требованиям, с помощью сравнения расширенного диапазона одного или нескольких компонентов и сравнения с заданными значениями МДП и МДСП путем повторения действий по А.4.3 и А.4.4, можно изучить широкий аналитический диапазон.

Приложение В
(справочное)

Объяснение подхода, используемого для тестирования прибора

Подход, принятый в настоящем стандарте, основан на принципах *ГОСТ 34100.3—2017* (приложение F, подпункт F.2.4.5), в котором указано, каким образом единичное среднее значение поправки $\overline{b}$ можно применить для обеспечения наилучшей оценки измеряемой величины без использования коррекции градуировочной кривой:

$$y'(t) = y(t) + \overline{b}. \tag{B.1}$$

Среднее значение поправки $\overline{b}$ определяют по формуле

$$\overline{b} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} b(t) \cdot \mathrm{d}t. \tag{B.2}$$

Единичное значение стандартной неопределенности, используемое для всех оценок $y'(t) = y(t) + b$ измеренной величины, будет квадратным корнем выражения:

$$u_c^2(y') = \overline{u^2\left[y(t)\right]} + \overline{u^2\left[b(t)\right]} + u^2(\overline{b}). \tag{B.3}$$

Первый член в формуле (В.3) является дисперсией $y(t)$ всех источников неопределенности, отличных от $b(t)$, т. е. от неопределенности, связанной с измерением прибором неизвестной пробы.

Второй член в формуле (В.3) является дисперсией поправок $b(t)$, а третий член — дисперсией, связанной со средним значением поправки b в интересующем диапазоне. Совокупно второй и третий члены описывают неопределенность поправки и в сочетании со средним значением поправки b дают среднее значение, характеризующее эффективность прибора по интересующему диапазону.

В контексте оценки эффективности прибора среднее значение погрешности (что эквивалентно среднему значению поправки, описанной выше) вычисляют как среднее значение всех погрешностей, определенных для каждого из N предполагаемых составов, выбранных в соответствии с 6.6.4:

$$\overline{\delta P} = \frac{\sum_{t=1}^{N} \delta P_t}{N}, \tag{B.4}$$

где δP_t — погрешность (молярной доли компонента или свойства), вычисленная для t-х чисел N предполагаемых составов.

Стандартную неопределенность среднего значения погрешности определяют как квадратный корень из выражения:

$$u_c^2(\overline{\delta P}) = \overline{u^2\left[\delta P(t)\right]} + u^2(\overline{\delta P}), \tag{B.5}$$

где $\overline{u^2\left[\delta P(t)\right]}$ — среднее значение всех квадратов неопределенностей погрешностей, определенных для каждого из N предполагаемых составов, вычисляемое по формуле

$$\overline{u^2\left[\delta P(t)\right]} = \frac{\sum_{t=1}^{N} u^2(\delta Pt)}{N}. \tag{B.6}$$

$u^2(\overline{\delta P})$ — дисперсия всех погрешностей, определенных для каждого из N предполагаемых составов, вычисляемая по формуле

$$u^2(\overline{\delta P}) = \frac{\sum_{t=1}^{N} (\delta P_t - \overline{\delta P})^2}{N}. \tag{B.7}$$

Поскольку отсутствует неопределенность истинных значений предполагаемых молярных долей (и, следовательно, свойств, вычисляемых по ним), неопределенность погрешности $u[\delta P(t)]$ равна неопределенности измеренной молярной доли (или вычисленного свойства).

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 31369—2021 (ISO 6976:2016)	MOD	ISO 6976:2016 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава»
ГОСТ 31371.1—2020 (ISO 6974-2:2012)	MOD	ISO 6974-1:2012 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Общие указания и определение состава»
ГОСТ 31371.2—2020 (ISO 6974-1:2012)	MOD	ISO 6974-2:2012 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Вычисление неопределенности»
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»
ГОСТ 34100.3.1—2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008/Suppl 1:2008	IDT	ISO/IEC Guide 98-3:2008 «Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Дополнение 1. Трансформирование распределений с использованием метода Монте-Карло»
ГОСТ ИСО 5725-1—2003	IDT	ISO 5725-1:1994 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения»
ГОСТ ИСО 5725-2—2003	IDT	ISO 5725-2:2019 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения»
ГОСТ ISO Guide 31—2019	IDT	ISO Guide 31:2015 «Стандартные образцы. Содержание сертификатов, этикеток и сопроводительной документации»
ГОСТ ISO Guide 34—2014	IDT	ISO Guide 34:2009 «Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов»
ГОСТ ISO Guide 35—2015	IDT	ISO Guide 35:2006 «Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации)»
ГОСТ ISO/IEC 17025—2019	IDT	ISO/IEC 17025:2017 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий»

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:
- IDT — идентичные стандарты;
- MOD — модифицированные стандарты.

Библиография

[1] ISO/IEC Guide 99:2007 — ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of basic and general terms in metrology — Basic and general concept and associated terms (VIM)
[Международный словарь по метрологии. Основные и общие понятия и соответствующие термины (VIM)]

[2] ISO 6143:2001 — Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures
(Анализ газов. Сравнительные методы для определения и проверки состава поверочных газовых смесей)

[3] ISO 5479[1)] — Statistical interpretation of data — Tests for departure from the normal distribution
(Статистическая обработка данных. Критерии отклонения от нормального распределения)

[4] DRAPER N.R., SMITH H. Applied Regression Analysis. Wiley, New York, Third Edition, 1998

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5479—2002 «Статистические методы. Проверка отклонения распределения вероятностей от нормального распределения».

УДК 662.767:658:006.354 МКС 75.060 MOD

Ключевые слова: газ природный, оценка эффективности аналитических систем

Редактор *Н.В. Таланова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 13.10.2022. Подписано в печать 31.10.2022. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 4,18. Уч.-изд. л. 3,76.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «РСТ»
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 34893—2022 (ISO 10723:2012) Газ природный. Оценка эффективности аналитических систем

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

(ИУС № 9 2023 г.)

gost.e-ecolog.ru