ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 10723— 2016

ГАЗ ГОРЮЧИЙ ПРИРОДНЫЙ

Оценка эффективности аналитических систем

ISO 10723:2012
Natural gas — Performance evaluation for analytical systems
(IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий — Газпром ВНИИГАЗ» (ООО «Газпром ВНИИГАЗ») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 52 «Природный и сжиженные газы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18 января 2016 г. № 8-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 10723:2012 «Природный газ. Оценка эффективности аналитических систем» (ISO 10723:2012 «Natural gas — Performance evaluation for analytical systems»), включая техническую поправку Cor.1:1998.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5 (пункт 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации и межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

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 . . . 2
4 Обозначения . . . 3
5 Принцип . . . 3
6 Общая процедура . . . 5
6.1 Аналитические требования . . . 5
6.2 Типы функций отклика . . . 5
6.3 Характеристики градуировочных газовых смесей . . . 6
6.4 Рабочие эталоны (РЭ) . . . 7
6.5 Экспериментальный план . . . 8
6.6 Расчетные процедуры . . . 10
7 Интерпретация . . . 14
7.1 Общие положения . . . 14
7.2 Спецификация заданной эффективности . . . 14
7.3 Определение аналитического диапазона прибора . . . 14
7.4 Критерии выбора предполагаемых составов . . . 15
Приложение А (справочное) Пример применения с использованием хроматографии . . . 16
Приложение В (справочное) Объяснение подхода, используемого для тестирования прибора . . . 27
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам) . . . 28
Библиография . . . 29

Введение

Настоящий стандарт описывает метод оценки эффективности аналитических систем, предназначенных для анализа газа горючего природного. Газ горючий природный, как предполагается, 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 методики испытаний, которые могут быть применены к выбранной аналитической системе, включая метод, оборудование и отбор пробы.

Настоящий стандарт содержит справочное приложение (приложение А), в котором содержится пример потоковой газохроматографической системы, характеризующейся, как предполагается, прямолинейной зависимостью отношения отклика к концентрации для всех компонентов, проходящей через начало координат. Настоящий стандарт содержит также справочное приложение (приложение В), которое дает объяснение подхода, используемого для тестирования прибора.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГАЗ ГОРЮЧИЙ ПРИРОДНЫЙ

Оценка эффективности аналитических систем

Combustible natural gas. Performance evaluation for analytical systems

Дата введения — 2017—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения соответствия аналитической системы задаче определения компонентного состава природного горючего газа. Настоящий стандарт применяют в целях:

a) 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 погрешностей и неопределенностей компонентного состава и/или физико-химических свойств;

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

1.2 Настоящий стандарт устанавливает, что:

a) для вычислений согласно перечислению a) в 1.1 аналитические требования должны быть четко и однозначно определены в отношении интервала приемлемости допустимого диапазона неопределенности состава природного газа и при необходимости неопределенности физико-химических свойств, рассчитанных на основе компонентного состава;

b) для применения согласно перечислению b) в 1.1 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 рассчитаны 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, количественные доли компонентов которых изменяются в широких диапазонах.

1.3 Настоящим стандартом предусмотрено, что если оценка эффективности указывает на неудовлетворительность системы в отношении неопределенности количественной доли компонента либо физико-химического свойства либо указывает на ограничения значений диапазонов составов или физико-химических свойств, измеряемых в пределах требуемой неопределенности, 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 расчета;

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 количественную долю индивидуального компонента. Для расчета теплоты сгорания обычно используют компонентный состав, полученный газохроматографическим методом, включающий как минимум азот, диоксид углерода, индивидуальные углеводороды от C_1 до C_5 и группы всех высших 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 назначению, вслед за начальной установкой 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 величины допускаемой погрешности. Первое зависит от прибора/функционирования; второе зависит от применения. Следовательно, предложение конкретных рекомендаций по интервалам между оценками эффективности лежит вне рамок настоящего стандарта.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие документы:

Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008 Неопределенность измерений. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения (GUM:1995) [(ISO/IEC Guide 98-3:2008, Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)]

ИСО 6143:2001 Газовый анализ. Методы сравнения для определения и проверки состава градуировочных газовых смесей (ISO 6143:2001, Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures)

ИСО 6974-2 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Вычисления неопределенности (ISO 6974-2, Natural gas — Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography — Part 2: Uncertainty calculations)

ИСО 6976:1995 Газ природный. Расчет теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе по составу (ISO 6976:1995, Natural gas — Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены 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 — В соответствии с руководством ИСО/МЭК 98-3 в настоящем стандарте неопределенность состава выражается как стандартная неопределенность или как расширенная неопределенность, вычисляемая при использовании соответствующего коэффициента охвата.

3.2 **аттестованная эталонная газовая смесь** [certified reference gas mixture (CRM)]: Эталонная газовая смесь, характеризуемая метрологически обоснованной процедурой для одного или более определенных свойств, сопровождаемая паспортом, удостоверяющим значение определенного свойства и связанной с ним неопределенности, а также заявлением о метрологической прослеживаемости.

Примечания

1 Вышеуказанное определение основано на определении «аттестованного эталонного материала» в руководстве ИСО 35 [3]. «Аттестованный эталонный материал» является общим термином; в целях настоящего стандарта более подходит термин «аттестованная эталонная газовая смесь».

2 Метрологически обоснованные процедуры аттестации эталонных материалов (таких как аттестованные эталонные газовые смеси) приводятся среди прочих в руководстве ИСО 34 [4] и руководстве ИСО 35 [3].

3 В руководстве ИСО 31 [5] приводятся указания по содержанию паспортов.

3.3 **рабочий эталон**; РЭ [working measurement standard (WMS)]: Эталон, который обычно используется для градуировки или проверки измерительных приборов или измерительных систем.

[Руководство ИСО/МЭК 99:2007 [1], подраздел 5.7]

Примечание — Рабочий эталон обычно градуируется аттестованной эталонной газовой смесью.

3.4 **градуировочная газовая смесь** [calibration gas mixture (CGM)]: Газовая смесь, компонентный состав которой достаточно хорошо установлен и стабилен для использования в качестве рабочего эталона состава.

Примечание — В настоящем стандарте градуировочная газовая смесь (CGM) используется для рутинной (например, ежедневной) градуировки анализируемых компонентов. Она не зависит от рабочих эталонов (WMS), используемых для выполнения оценки (системы).

3.5 **отклик** (response): Выходной сигнал измерительной системы на каждый определяемый компонент.

Примечание — В газовой хроматографии в зависимости от конфигурации прибора отклик — это площадь пика или его высота.

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

Примечания

1 Функция отклика может быть выражена 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.

4 Обозначения

α_z — параметры функции градуировки (z = 0, 1, 2 или 3);
b_z — параметры аналитической функции (z = 0, 1, 2 или 3);
x — количественная доля определенного компонента;
$\hat{x}$ — скорректированная (оцененная) по функции отклика количественная 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 оцененного значения.

5 Принцип

Характеристики эффективности прибора находят, используя градуировочную газовую смесь. Таким образом, процедуру оценки применяют в целях:

- определения погрешностей и неопределенностей измерений компонентного состава и физико-химических свойств в заданном диапазоне каждого определяемого компонента;
- определения 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 определенной градуировочной газовой смеси и неопределенности.

Примечание — Метод применяют также для установления наиболее подходящего состава градуировочной газовой смеси, которую будут повседневно использовать с прибором таким образом, чтобы погрешности и неопределенности были минимизированы в заданном диапазоне применения.

Полная оценка погрешностей и неопределенностей, являющихся результатом использования прибора, может быть выполнена измерением бесконечной серии достаточно точных эталонных газовых смесей, составы которых лежат в пределах определяемого рабочего диапазона. Однако на практике это невозможно осуществить. 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 содержания. 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, может быть автономно смоделирована эффективность прибора. После этого, используя численные методы для определения контрольных показателей эффективности, присущих измерительной системе, может быть автономно смоделировано измерение большого числа газовых смесей.

Общая процедура определения характеристик эффективности прибора приведена ниже.

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 считаются *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 для всех определяемых согласно перечислению a) компонентов.

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 считаются *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 рассчитанным 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. Кроме того, 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 исключит систематические погрешности, присущие прибору. Тем не менее необходимо помнить, что параметры $G_{истин}$ справедливы только для каждого компонента в определенном диапазоне, используемом для установления аналитической функции. Следовательно, прибор не следует использовать 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 в оценке эффективности. Их называют *определяемыми компонентами.* Следует также определить диапазон содержания каждого определяемого компонента, для которого будет оцениваться функция 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 хроматографического пика, который образуется при обратной продувке системы, когда все компоненты одновременно выходят 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. Однако система может быть настроена для измерения всех индивидуальных гексанов C_6 и единого псевдокомпонента C_{7+}. Часто бывает, что сумма компонентов C_{6+} значительна и для того, чтобы минимизировать 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 даже C_{10+}. При начальной установке прибора пользователи настоящего стандарта должны решить, какие из этих компонентов должны быть включены в оценку эффективности прибора, основываясь на количественной величине каждого из определяемых компонентов.

6.1.3 Диапазоны содержания компонента

После определения круга измеряемых компонентов, которые будут включены в оценку, пользователь определяет для каждого из них, в каком диапазоне количественных долей предполагается 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 впоследствии использоваться для обновления функции отклика, введенной в прибор, то весьма важно, чтобы диапазоны содержания компонентов, использованных в оценке, перекрывали рабочий диапазон определения. Если это условие не будет соблюдено, экстраполяция за пределы определенной функции отклика может привести к существенным 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 $x = G_{принят}(y)$.

Для большинства приборов используют простую полиноминальную функцию первого порядка в виде $x = b_1 y$, где b_1 часто относится к коэффициенту отклика (*RF*) для этого компонента. В этом случае используется одна градуировочная газовая смесь и принимается функция отклика первого порядка, проходящая через начало координат. Кроме этого в приборе есть возможность использовать функцию, описываемую полиномом высшего порядка или даже экспоненциальной или степенной зависимостью.

В отдельных случаях, особенно для примесных компонентов, отклик может быть вычислен 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 целей обработки данных, полученных в рамках оценки эффективности, следует сопоставить с теми функциями, которые используются системой сбора данных прибора.

Примечание — Иногда в системе сбора и обработки данных прибора реализуются типы функций, отличные от полиномов, например, экспоненциальные. Если в приборе реализуют типы аналитических зависимостей, отличные от полиномов, то их уместно использовать при определении аналитических функций. Однако в настоящем стандарте рассматриваются только полиноминальные функции третьего порядка.

6.2.2 Выбор типов функций

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

Полиноминальные функции, описывающие истинную зависимость отклик/количественная доля, могут быть получены для любой области данных. Математическое описание отклика прибора как функции количественной доли называют *функцией градуировки,* тогда как описание количественной доли как функции отклика называют *аналитической функцией.*

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

$$y_i = F_{i,\text{истин}}(x_i) = \alpha_0 + \alpha_1 x_i + \alpha_2 x_i^2 + \alpha_3 x_i^3, \quad (1)$$

где α_z — коэффициенты полинома, описывающего функцию градуировки.

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

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

где b_z — коэффициенты полинома, описывающего аналитическую функцию.

В обоих случаях:

y_i — значение отклика прибора на компонент i;

x_i — количественная доля компонента i.

Приведенные выше функции отклика даются в виде полинома третьего порядка. Допускается также использование более простых видов полиномиальных функций второго или первого порядка. При выборе формы функции отклика следует руководствоваться следующими соображениями:

a) 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 эталонных газов (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, которая используется для рутинных, как правило, ежедневных градуировок.

Примечание — Состав градуировочной газовой смеси может оказывать существенное влияние на распределение систематической погрешности прибора. Аналогично неопределенности количественной доли каждого

компонента в градуировочной газовой смеси могут внести существенный вклад в неопределенность результата измерения. Таким образом, 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 количественной 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 следует получить, используя установленный изготовителем коэффициент охвата:

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

6.4 Рабочие эталоны (РЭ)

6.4.1 Определение

Рабочие эталоны, используемые для определения функций отклика, являются газовыми смесями, неопределенность компонентного состава которых точно оценена. Рабочие эталоны могут быть как многокомпонентными, так и бинарными смесями. Во всех случаях в качестве матричного газа необходимо применять метан, чтобы свойства рабочего эталона были максимально приближены к свойствам природного газа. Бинарные смеси в общем случае могут быть приготовлены с более низкими значениями неопределенностей, чем многокомпонентные смеси. Вместе с тем следует приготовить множество других смесей и испытать один набор смесей для каждого компонента за исключением метана. В общем случае необходимо использовать многокомпонентные смеси, поскольку они позволяют осуществить больше повторных измерений для каждой комбинации компонент/количественная 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 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. Следует включать любой присутствующий в газе компонент, количественная доля которого превышает 0,01 %.

Примечание — Рабочий эталон, используемый в данной процедуре оценки, также может применяться для определения аналитической функции прибора при первоначальной установке или в других 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 рекомендованное количество градуировочных точек для обеспечения достаточной степени свободы для несмещенной оценки функции отклика будет следующим:

три — для полинома первого порядка;

пять — для полинома второго порядка;

семь — для полинома третьего порядка.

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

Примечание — В зависимости от предполагаемого применения нижняя граница диапазона может быть близка к пределу обнаружения, в этом случае в смесь невозможно включить компонент с количественной 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 того как рабочие эталоны разработаны и приготовлены, следует определить их состав и неопределенность по методу сравнения в соответствии с ИСО 6143. 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 — Для гелия, пентанов и высших углеводородов, молярная доля которых обычно низка, нелинейность отклика вряд ли будет иметь существенное значение. Если они не содержатся в эталонных газовых смесях, предположение зависимости отклика от количественной доли первого порядка может быть проверено с помощью природных газов аттестованного состава, содержащих компоненты, перекрывающие диапазон количественных 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. Настоятельно рекомендуется каждую газовую смесь анализировать десятикратно. Однако когда такое число повторных измерений неосуществимо (например, требуемый период испытаний превышает обычную продолжительность градуировки), следует использовать меньшее число повторных измерений, но не меньше шести. При смене рабочего эталона следует полностью продуть регулирующие устройства, вентили и соединительные трубки, иначе первое или несколько первых повторных измерений нового рабочего эталона могут быть не полностью представительными по составу газа, 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. Газовые пробы обычно вводятся 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, которые влияют на реальный объем пробы или чувствительность детектора, но изменение атмосферного давления является наиболее значимым.

Существует выбор процедур измерения каждой эталонной газовой смеси, который зависит от наличия времени и обеспеченности оборудованием. Имеются 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 смеси выполняются последовательно, наиболее практичен, но имеет недостаток некомпенсированного смещения, присущего системе во время градуировки. Второй, в котором повторные измерения каждой смеси выполняются отдельно и независимо, будет компенсировать присущее прибору смещение во время градуировки, но потребует значительно большего времени и пригоден больше для реализации в автоматизированной системе.

Какая бы экспериментальная процедура не использовалась, весь градуировочный эксперимент следует проводить между рутинными градуировками.

6.5.2 Групповая градуировка

Рабочие эталонные газовые смеси в прибор вводят последовательно. При завершении всех повторных измерений первой газовой смеси вводят вторую и так далее. 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 газов 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 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 повторные измерения 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 2 и так далее. После завершения первого цикла повторных измерений всех p эталонных газовых смесей следует второй цикл повторных измерений состава, начиная с эталонной газовой смеси 1. Эта процедура продолжается 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 эталонами 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 привести к опорному значению колебания объемов проб из-за изменения давления. Таким образом, 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 — В случае наличия 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

Какой бы метод градуировки ни применялся, сопоставление необработанных градуировочных данных должно быть идентично. Для каждого из q компонентов (i = [1,..., q]) каждой количественной доли p (j = [1,..., p]) собирают n (предпочтительно 10) повторных измерений (k = [1..., n]). Сопоставляют каждый отклик прибора y'_{ijk} с соответствующей количественной долей компонента x_{ijk}.

Если коррекция давления (коррекция смещения) не используется, устанавливают y_{ijk} равным y'_{ijk}. Кроме того, 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 уровню, y_{ij1}, y_{ij2}, y_{ijn}. Проверяют каждую группу на выбросы или промахи, используя тест Граббса или другой подходящий тест на выбросы.

Примечание — 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 теста на выбросы. Проверка данных является первой стадией идентификации такой проблемы, как расшифровка погрешности. Порядок, в котором выполняются проверки, также важен, поскольку могут возникнуть ложные результаты в случаях, когда система перед регистрацией результатов новой исследуемой газовой смеси не продута от предыдущей газовой смеси. Более подробную информацию о статистических тестах на выбросы можно найти в ИСО 5725-1 [7], ИСО 5725-2 [8] и ИСО 5479 [9].

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 количественных 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 — 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, вероятно, не были проведены в соответствующих условиях воспроизводимости.

6.6 Расчетные процедуры

6.6.1 Общие положения

Зависимость между количественной долей компонента и откликом прибора находят регрессионным анализом, применяя обобщенный метод наименьших квадратов в соответствии с ИСО 6143:2001 (пункт А.2). Эта процедура учитывает неопределенности независимых и зависимых переменных и позволяет рассчитать общую неопределенность, включая вклады неопределенностей приготовления эталонных газовых смесей, отклика прибора и параметров функций отклика, полученных при проведении процедуры регрессионного анализа.

Примечание — Рекомендации настоящего раздела относятся к использованию обобщенного метода наименьших квадратов для определения функций регрессии. При использовании метода наименьших квадратов для определения соответствующего порядка полинома следует использовать статистический тест, например, последовательный F-тест [14].

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

Для того чтобы определить контрольные точки 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 количественных долей (j = [1..., p]), вводят

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

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

$u(x_{ij})$ — стандартная неопределенность количественной 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, рассчитывают 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 порядка) и строят набор нормальных уравнений. Эти уравнения решают в соответствии с ИСО 6143 (пункт А.2), в котором для каждого порядка определяют параметры b_z и α_z.

Необходимое для каждой отдельной точки удовлетворительное соответствие достигается 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 $M_{ij}(j = [1..., p])$ рассчитывают координаты $\hat{x}_{ij}$ и $\hat{y}_{ij}$ исправленной точки. При построении рассчитанной кривой отклика она пройдет через исправленные градуировочные точки. Выбранная модель отклика считается совместимой с набором данных градуировки, если для каждой точки ($j = [1..., p]$) выполняются следующие условия:

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

Примечание — В большинстве случаев это условие эквивалентно требованию прохождения рассчитанной 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 Γ, определяемую как максимальное значение взвешенных расхождений $|\hat{x}_{ij} - x_{ij}|/u(x_{ij})$ и $|\hat{y}_{ij} - y_{ij}|/u(y_{ij})$ между координатами измеренных и исправленных точек градуировки ($j = [1..., p]$).

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

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

c) в том 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 Γ.

В дополнение к процедурам, описанным выше, следует осмотреть график каждой рассчитанной 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 $\Gamma > 2$ 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 расчете количественной доли каждого компонента (i = [1,..., q]) в приборе реализуется аналитическая функция $x_i = G_{i,\text{принят}}(y_i)$, обратная области функции градуировки. Количественная доля, определенная прибором, будет иметь погрешность для любого компонента, истинный отклик которого отклоняется от этой принятой функции. Погрешности определяют сравнением расчетного состава, вычисляемого 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 (количественная доля)

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

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

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

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

В градуировочной точке, где данные функции совпадают, измеренная количественная доля *i-го* компонента $x^*_{i,\text{изм}}$ будет:

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

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

После нормализации полученного состава всех компонентов следует определить абсолютную погрешность измеренной количественной доли:

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

Поэтому, рассчитываемую погрешность определения каждого компонента δx_i вычисляют по формуле:

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

Погрешности нормализованной количественной доли следует определять многократно в автономном режиме, применяя методы Монте-Карло. Следует построить по крайней мере набор из 10 000 гипотетических составов природного газа, где количественная 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*, то есть такие, которые не характерны для реальных проб, во время моделирования не создаются.

6.6.4.3 Характеристики (физические свойства)

В ходе каждого моделирующего исследования устанавливают истинный и измеренный состав количественных 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, реальная высшая объемная теплота сгорания CV, МДж · м$^{-3}$, при стандартных температурах измерения и сгорания и стандартном давлении измерения в соответствии с ИСО 6976 определяют по следующей формуле:

$$CV = \tilde{H}s\left[t_1, V(t_2, p_2)\right] = \frac{\tilde{H}_S^0\left[t_1, V(t_2, p_1)\right]}{Z_{\text{смеси}}(t_2, p_2)} = \frac{\sum_{i=0}^{N} x_i \cdot \tilde{H}_i^0[t_1] \cdot \frac{p_2}{R \cdot t_2}}{1 - \left[\sum_{i=0}^{N} x_i \cdot \sqrt{bi}\right]^2}, \quad (11)$$

где t_1 — температура сгорания, K;

t_2 — температура измерения, K;

p_2 — давление измерения, кПа;

$\tilde{H}_i^0[t_1]$ — идеальная высшая теплота сгорания при температуре сгорания t_1 для i-го компонента в соответствии с таблицей 3 ИСО 6976:1995, кДж·мол$^{-1}$;

R — молярная газовая постоянная (R = 8,314472 Дж·мол$^{-1}$ · K^{-1});

b_j — коэффициент суммирования мольной доли при определенных температуре и давлении.

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

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

При использовании тех же самых принципов для погрешностей других свойств могут быть получены аналогичные выражения.

6.6.4.4 Распределение погрешности

Для каждого из 10 000 предполагаемых составов природного газа следует рассчитать 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 количественной доли и рассчитанных по ним свойств, неопределенности погрешностей $u(\delta x_i)$ и $u(\delta P)$ будут равны неопределенностям измерения количественной доли компонента $u(x_{i,\text{изм}})$ и рассчитанных свойств $u(P_{\text{изм}})$ соответственно.

6.6.5.2 Содержание (количественная доля)

Оценку неопределенностей несмещенного измерения количественной доли $u(x_{i,\text{изм}})$ проводят в соответствии с требованиями соответствующих разделов ИСО 6974-2.

6.6.5.3 Характеристики (физические свойства)

Оценку неопределенностей несмещенного измерения физических свойств $u(P)$, рассчитанных по составу и являющихся производными $u(x_{i,\text{изм}})$ и других источников неопределенности, проводят согласно требованиям соответствующих разделов ИСО 6976.

Расчет других физических свойств по составу может быть выполнен другими методами, выходящими за рамки ИСО 6976, при условии, что эти свойства вычисляют по согласованной или утвержденной методике и неопределенности этих свойств оценивают в соответствии с руководством ИСО/МЭК 98-3.

6.6.6 Оценка эффективности прибора

В предыдущих разделах описывается расчет погрешности измеренной количественной доли и соответствующего свойства, рассчитываемого по составу, для каждого из N наборов предполагаемых составов, а также расчет неопределенности погрешности количественной доли (или рассчитанного свойства). Как указано ниже, данная информация преобразуется в единичное среднее значение погрешности и неопределенности, поскольку для оценки эффективности прибора при анализе определенных газов применялся определенный рабочий градуировочный эталон.

В приложении В приводится обоснование подхода, принятого в соответствии с руководством ИСО/МЭК 98-3.

Рассчитывают среднее значение погрешности количественной доли и свойств в соответствии с формулой:

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

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

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

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

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

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

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

$$U_c\left(\overline{\delta P}\right) = k \cdot u_c\left(\overline{\delta P}\right). \quad (15)$$

7 Интерпретация

7.1 Общие положения

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

Эта информация может использоваться 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 максимальный допустимой систематической погрешности (МДСП). Соответствие этим характеристикам устанавливают, если соблюдаются соответствующие условия:

$$\left|\overline{\delta P}\right| + U_c\left(\overline{\delta P}\right) \le МДП \quad (16)$$

и

$$\left|\overline{\delta P}\right| \le МДСП. \quad (17)$$

7.3 Определение аналитического диапазона 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 рассчитанной 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 газов внутри заданного аналитического диапазона значение МДП выбирают из статистических соображений таким образом, чтобы вероятность превышения норматива МДП погрешностью прибора была прогнозируема (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, количественные 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 состава и свойства была достаточно мала, чтобы считаться значимой (то есть прибор не имеет значимой систематической погрешности). В этой ситуации неприемлем случайный выбор предполагаемых составов и некоррелированных количественных долей компонентов. Предполагаемые составы должны быть представлены или газами, фактически приданными прибору (если оценивается 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 хроматографии

А.1 Аналитические требования

Потоковый прибор обеспечивает требуемый анализ компонентного состава природного газа, по которому при помощи описанного в ИСО 6976 метода рассчитывают значение высшей 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 C_{6+} компонент. Измеренное содержание гелия в газе может оказаться нулевым. Прибор будет функционировать в основном в качестве устройства для определения теплоты сгорания, и требования эффективности определяются в соответствии со следующим примером.

Рабочие требования

Высшая теплота сгорания, рассчитанная для реального газа при стандартных условиях 15 °С (сгорание) и 15 °С, 1,01325 бар (измерение). Для расчета 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 оценивается 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, % мол.

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 Спецификация, приведенная выше в качестве примера, не предназначена и не целесообразна для всеобщего 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, рассчитываемого по составу. Если спецификация определяет эффективность с точки зрения измеренных количественных долей, 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 измеряется совместно с кислородом.

В методе используется газохроматографическое измерение с использованием детектора по теплопроводности и гелия в качестве газа-носителя. Для разделения пропана и высших углеводородов используется колонка, разделяющая 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 измерения. Колонка, разделяющая компоненты согласно их температурам кипения, состоит из двух частей, причем короткая часть (предварительная колонка) используется для быстрой обратной продувки компонентов C_{6+} на детектор.

Градуировка выполняется с использованием одной градуировочной газовой смеси с 24-часовым интервалом; при обработке данных предполагается, что формой кривой отклика для каждого компонента является прямая, проходящая через начало координат (то есть принятая функция отклика будет $x_i = b_{1,i}\, y_i$). Компонентный состав градуировочной газовой смеси совместно с неопределенностью компонентов приводится ниже.

Компонентный состав градуировочной газовой смеси, % мол.

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 были приведены в паспорте градуировочной газовой смеси, выданном лабораторией, аккредитованной согласно требованиям ИСО/МЭК 17025 [15]. Стандартная неопределенность рассчитывается по расширенной неопределенности с использованием коэффициента охвата $k = 2$, который указан в паспорте градуировочной газовой смеси.

А.3 Рабочие эталоны

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

Оценка эффективности была проведена с использованием экспериментального способа групповой градуировки. Корректировка потенциального смещения прибора с учетом временного периода оценки не проводилась. В таблице А.3 приведены единицы счета площадей для шести анализов каждой смеси после удаления выбросов.

А.4 Расчеты

А.4.1 Регрессионный анализ

В таблице А.4 приведены параметры аналитической функции b_z и функции градуировки α_z, рассчитываемые методом регрессии обобщенных наименьших квадратов для порядков полинома 1, 2 и 3.

А.4.2 Проверка и выбор функций анализа и градуировки

Проверка степени соответствия Γ для каждой из испытательных 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.

А.4.3 Погрешности теплоты сгорания и их неопределенности

Набор данных 10 000 предполагаемых составов природного газа разработан с использованием метода Монте-Карло, где каждый компонент находится в пределах определяемого аналитического диапазона по А.1. Небольшой выбор предполагаемых составов приведен в таблице А.7. Для каждого предполагаемого состава определены погрешности мольной доли каждого компонента и рассчитываемого свойства. Определяемые требуемые значения погрешностей теплоты сгорания и неопределенностей погрешностей высшей теплоты сгорания рассчитываются по аналитическим требованиям, указанным в А.1; это можно проиллюстрировать, используя расширенные неопределенности, приведенные в таблице А.8.

А.4.4 Значение погрешности высшей теплоты сгорания и ее неопределенность

Значение погрешности высшей теплоты сгорания и ее неопределенность определяют по значению погрешностей, то есть по формуле:

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

Дисперсию значений погрешности высшей теплоты сгорания определяют по формуле:

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

Следовательно, $u(\delta_{в.т.с.}) = 0{,}02919$ МДж·м$^{-3}$ и $U(\delta_{в.т.с.}) = 0{,}05837$ 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:

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

Эффективность соответствует заданной МДП — 0,1 МДж·м$^{-3}$.

$$\text{МДСП} = \left|\overline{\delta_{в.т.с.}}\right| = 0{,}00005 \text{ МДж·м}^{-3}. \quad (А.4)$$

Эффективность соответствует заданной МДСП — 0,25 МДж·м$^{-3}$.

А.5.2 Определение аналитического диапазона прибора

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

Кроме того, если прибор соответствует требованиям, с помощью сравнения расширенного диапазона одного или нескольких компонентов и сравнения с заданными значениями МДП и МДСП путем повторения А.4.3 и А.4.4 может быть изучен широкий аналитический диапазон.

Таблица А.1 — Компонентный состав рабочих эталонных газовых смесей

В % мол.

Компонент	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 % мол.

Компонент	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

Таблица А.3 — Площади шести повторов каждой рабочей эталонной газовой смеси

	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 3	Измерение 4	Измерение 5	Измерение 6
Азот						
401	674952	670100	678244	662136	659400	656324
402	5979290	5975530	5968710	5959440	5939690	5938540
403	14919700	14911100	14918400	14916200	14905900	14905300
404	26515100	26528700	26495000	26535700	26482400	26463900
405	37950400	38013900	37993800	37971100	38019100	37970800
406	52667900	52667100	52668700	52704300	52642400	52671700
407	69976000	69963500	69954700	69923000	69919100	69917200
Диоксид углерода						
401	369630	357800	360 700	361980	361660	362730
402	10374900	10378700	10371500	10367700	10363600	10373700
403	55707000	55703300	55766200	55773800	55741900	55763900
404	20851500	20848900	20835800	20878900	20848500	20853600
405	3561460	3576990	3570910	3565540	3571060	3563420
406	42352500	42351200	42352300	а	42338800	42348500
407	31596900	31590600	31602300	31 596100	31597900	31602000
Метан						
401	465737000	465398000	465395000	465731000	465908000	465617000
402	439578000	439264000	439248000	439469000	438906000	439400000
403	358893000	359013000	359462000	359320000	359150000	359600000
404	410119000	410530000	410044000	410576000	410405000	410494000
405	384730000	385486000	385164000	385261000	385469000	384975000
406	339398000	339473000	339401000	339729000	339289000	339479000
407	312414000	312471000	312480000	312470000	312440000	312396000

Продолжение таблицы А.3

	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 3	Измерение 4	Измерение 5	Измерение 6
Этан						
401	879870	874690	877570	875780	876150	875200
402	19774100	19775000	19779000	19767600	19759500	19769100
403	63586500	63599900	63660500	63667900	63627000	63649700
404	7998280	7999530	7987460	8007490	7994990	7994730
405	86263800	86493800	86446400	86327900	86523200	86341600
406	40079000	40083700	40084100	40110200	40073100	40096400
407	110611000	110602000	110640000	110622000	110621000	110647000
Пропан						
401	556632	545264	549936	553376	550264	550048
402	16141700	16150000	16149600	16139100	16132100	16142100
403	62638800	62659700	62710500	62721700	62684600	62712400
404	48192200	48194500	48164100	48252700	48195800	48193200
405	5304290	5318460	5313120	5309400	5320760	5311400
406	84330600	84338300	84345300	84413600	84314800	84305700
407	31748000	31747200	31751700	31741600	31743100	31747500
Изобутан						
401	4960830	4953590	4955070	4961540	4959560	4956780
402	1837150	1835020	1834850	1834500	1835780	1837620
403	7935690	7938390	7938040	7943280	7943730	7944150
404	97416	98384	98152	96952	97496	96952
405	599488	602240	600152	595984	598000	601688
406	10705500	10703900	10709600	10750000	10737800	10710600
407	14512400	14511200	14516500	14506300	14510600	14511400
н-Бутан						
401	142576	139520	139672	144648	142408	142040
402	633824	630312	629696	628344	633088	630936
403	1849800	1853840	1852580	1850850	1856780	1854380
404	4990840	4987510	4985240	4993070	4994470	4991550
405	8093580	8112930	8105380	8088940	8113500	8103280
406	15045100	15043200	15050500	15033000	15016900	15062400
407	11362200	11363300	11366900	11357400	11363000	11362700
Неопентан						
401	2010200	2011950	2015980	2017630	2015940	2015460
402	1348430	1346980	1343940	1343570	1345900	1343720
403	627624	630424	624824	624360	630400	629016
404	4757860	4760430	4759850	4762960	4762610	4755490
405	2894480	2899460	2897850	2887990	2899340	2896540
406	55784	52016	56096	54920	58824	54776

Окончание таблицы А.3

	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 3	Измерение 4	Измерение 5	Измерение 6
407	3853270	3851560	3853660	3850050	3848490	3851260
Изопентан						
401	1366070	1363780	1362080	1373540	1365270	1360830
402	3840160	3843790	3839900	3841500	3844490	3837380
403	2892860	2897410	2899990	2902030	2906300	2901380
404	[a]	4824380	4824140	4826060	4824240	4822820
405	76200	77456	78288	75400	75992	76000
406	693416	691672	692328	691208	686456	689288
407	2056740	2062240	2058390	2054710	2057180	2061200
н-Пентан						
401	2937110	2929700	2929880	2935270	2941930	2931510
402	3947460	3950370	3945440	3949300	3954560	3950380
403	2102140	2110060	2111660	2110980	2117560	2105930
404	107768	101776	105336	101320	99512	105312
405	4840860	4857220	4855860	4846340	4864450	4849240
406	705992	708224	707752	703384	701320	701432
407	1416060	1423100	1418580	1413400	1417500	1421620
н-Гексан						
401	5379880	5393470	5375730	5391140	5393500	5386210
402	4385630	4387340	4376720	4383220	4384430	4378080
403	1568640	1571010	1566890	1576000	1569730	1574070
404	2353440	2353700	2349130	2354490	2350710	2350590
405	3325880	3330810	3333180	3330400	3337610	3325500
406	83648	80296	80052	76984	75960	83012
407	762788	764712	763592	764304	765332	760548

[a] Удаленный выброс.

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

Функция	Параметр				
Азот — аналитическая функция	Г	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	2,11	$-1{,}479\cdot10^{-2}$	$1{,}704\cdot10^{-7}$		
квадратическая	1,40	$-1{,}057\cdot10^{-2}$	$1{,}683\cdot10^{-7}$	$3{,}974\cdot10^{-17}$	
кубическая	1,25	$-7{,}215\cdot10^{-3}$	$1{,}660\cdot10^{-7}$	$1{,}466\cdot10^{-16}$	$-1{,}101\cdot10^{-24}$
Азот — градуировочная функция	Г	α_0	α_1	α_2	α_3
линейная	2,11	$8{,}684\cdot10^{4}$	$5{,}870\cdot10^{6}$		
квадратическая	1,41	$6{,}337\cdot10^{4}$	$5{,}939\cdot10^{6}$	$-7{,}881\cdot10^{3}$	
кубическая	1,23	$4{,}368\cdot10^{4}$	$6{,}023\cdot10^{6}$	$-3{,}019\cdot10^{4}$	$1{,}340\cdot10^{3}$

Продолжение таблицы А.4

Функция	Параметр				
Диоксид углерода — аналитическая функция	Г	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	1,71	$-5{,}696\cdot10^{-3}$	$1{,}429\cdot10^{-7}$		
квадратическая	1,33	$-7{,}543\cdot10^{-3}$	$1{,}435\cdot10^{-7}$	$-1{,}488\cdot10^{-17}$	
кубическая	1,15	$-8{,}778\cdot10^{-3}$	$1{,}441\cdot10^{-7}$	$-5{,}424\cdot10^{-17}$	$5{,}454\cdot10^{-25}$
Диоксид углерода — градуировочная функция	Г	α_0	α_1	α_2	α_3
линейная	1,71	$3{,}985\cdot10^{4}$	$6{,}998\cdot10^{6}$		
квадратическая	1,33	$5{,}262\cdot10^{4}$	$6{,}967\cdot10^{6}$	$5{,}123\cdot10^{3}$	
кубическая	1,15	$6{,}069\cdot10^{4}$	$6{,}939\cdot10^{6}$	$1{,}813\cdot10^{4}$	$-1{,}270\cdot10^{3}$
Метан — аналитическая функция	Г	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	1,63	–6,999	$2{,}263\cdot10^{-7}$		
квадратическая	0,62	–3,903	$2{,}099\cdot10^{-7}$	$2{,}119\cdot10^{-17}$	
кубическая	0,38	$-1{,}766\cdot10$	$3{,}188\cdot10^{-7}$	$-2{,}628\cdot10^{-16}$	$2{,}442\cdot10^{-25}$
Метан — градуировочная функция	Г	α_0	α_1	α_2	α_3
линейная	1,63	$3{,}092\cdot10^{7}$	$4{,}419\cdot10^{6}$		
квадратическая	0,61	$1{,}931\cdot10^{7}$	$4{,}715\cdot10^{6}$	$-1{,}839\cdot10^{3}$	
кубическая	0,39	$6{,}560\cdot10^{7}$	$2{,}951\cdot10^{6}$	$2{,}027\cdot10^{4}$	$-9{,}115\cdot10$
Этан — аналитическая функция	Г	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	2,68	$-6{,}944\cdot10^{-3}$	$1{,}272\cdot10^{-7}$		
квадратическая	0,51	$-2{,}125\cdot10^{-3}$	$1{,}256\cdot10^{-7}$	$2{,}040\cdot10^{-17}$	
кубическая	0,35	$-2{,}877\cdot10^{-3}$	$1{,}261\cdot10^{-7}$	$4{,}253\cdot10^{-18}$	$1{,}188\cdot10^{-25}$
Этан — градуировочная функция	Г	α_0	α_1	α_2	α_3
линейная	2,68	$5{,}456\cdot10^{4}$	$7{,}859\cdot10^{6}$		
квадратическая	0,50	$1{,}712\cdot10^{4}$	$7{,}959\cdot10^{6}$	$-9{,}880\cdot10^{3}$	
кубическая	0,36	$2{,}262\cdot10^{4}$	$7{,}934\cdot10^{6}$	$-2{,}683\cdot10^{3}$	$-4{,}120\cdot10^{2}$
Пропан — аналитическая функция	Г	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,81	$-3{,}082\cdot10^{-4}$	$9{,}387\cdot10^{-8}$		
квадратическая	0,77	$-3{,}582\cdot10^{-4}$	$9{,}390\cdot10^{-8}$	$-5{,}963\cdot10^{-19}$	
кубическая	0,93	$-7{,}580\cdot10^{-4}$	$9{,}425\cdot10^{-8}$	$-1{,}893\cdot10^{-17}$	$1{,}861\cdot10^{-25}$
Пропан — градуировочная функция	Г	α_0	α_1	α_2	α_3
линейная	0,81	$3{,}284\cdot10^{3}$	$1{,}065\cdot10^{7}$		
квадратическая	0,77	$3{,}818\cdot10^{3}$	$1{,}065\cdot10^{7}$	$7{,}252\cdot10^{2}$	
кубическая	0,93	$8{,}056\cdot10^{3}$	$1{,}061\cdot10^{7}$	$2{,}291\cdot10^{4}$	$-2{,}399\cdot10^{3}$
Изобутан — аналитическая функция	Г	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	1,56	$-9{,}323\cdot10^{-4}$	$8{,}250\cdot10^{-8}$		
квадратическая	1,37	$-1{,}016\cdot10^{-3}$	$8{,}292\cdot10^{-8}$	$-4{,}405\cdot10^{-17}$	
кубическая	0,85	$-1{,}203\cdot10^{-3}$	$8{,}412\cdot10^{-8}$	$-3{,}838\cdot10^{-16}$	$1{,}910\cdot10^{-23}$

Продолжение таблицы А.4

Функция	Параметр				
Изобутан — градуировочная функция	Г	α_0	α_1	α_2	α_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	α_0	α_1	α_2	α_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	$-2{,}160 \cdot 10^{4}$	$1{,}272 \cdot 10^{7}$	$2{,}162 \cdot 10^{4}$	$-9{,}521 \cdot 10^{3}$
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	α_0	α_1	α_2	α_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	α_0	α_1	α_2	α_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	α_0	α_1	α_2	α_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	$-4{,}721 \cdot 10$	$1{,}416 \cdot 10^{7}$	$-2{,}117 \cdot 10^{5}$	$-2{,}380 \cdot 10^{5}$

Окончание таблицы А.4

Функция	Параметр				
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	α_0	α_1	α_2	α_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

Вещество	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	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

Вещество	Параметр функции			
	α_0	α_1	α_2	α_3
Азот	63365,774	5938653,736	–7881,0601	0
Диоксид углерода	39845,644	6997729,157	0	0
Метан	30924178,877	4418661,180	0	0
Этан	17122,226	7959319,117	–9879,7101	0
Пропан	3283,501	10653069,829	0	0
Изобутан	11298,821	12121630,288	0	0
н-Бутан	–21873,728	12732916,092	0	0
Неопентан	–8838,744	13358418,860	0	0
Изопентан	4779,839	13815281,180	0	0
н-Пентан	1691,842	14090880,066	0	0
н-Гексан	–7199,825	15633268,664	0	0

Т а б л и ц а А.7 – Предполагаемые компонентные составы, применяемые для вычисления погрешностей

Состав	Содержание компонента, % мол.										
	N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	Изобутан	*н*-C_4H_{10}	Неопен-тан	Изопен-тан	*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 расширенные неопределенности погрешностей значений высшей теплоты сгорания

Состав	Вычисленное значение		
	BTC, МДж·м$^{-3}$	δ (BTC), МДж·м$^{-3}$	$U[\delta$ (BTC)], МДж·м$^{-3}$
Минимальное значение	30,708	–0,116	0,004
Среднее значение	38,391	0,000	0,021
Максимальное значение	47,395	0,076	0,038
1	43,355	–0,039	0,033
2	44,340	–0,089	0,026
…	…	…	…
…	…	…	…
9999	36,145	0,032	0,025
10 000	37,133	0,053	0,031

Примечание — Неопределенности компонентного состава и теплоты сгорания вычислены в соответствии с ИСО 6974-2 и ИСО 6976, как указано в 6.6.5.

Приложение В
(справочное)

Объяснение подхода, используемого для тестирования прибора

Подход, принятый в настоящем стандарте, основан на принципах, содержащихся в F.2.4.5 руководства ИСО/МЭК 98-3:2008, в котором описывается, каким образом единичное среднее значение поправки b может применяться для обеспечения наилучшей оценки измеряемой величины без использования коррекции градуировочной кривой:

$$y'(t) = y(t) + \bar{b}. \tag{В.1}$$

Среднее значение поправки $\bar{b}$ определяется по формуле:

$$\bar{b} = \frac{1}{t_2 - t_1}\int_{t_1}^{t_2} b(t)\cdot dt. \tag{В.2}$$

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

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

Первый член в формуле (В.3) является дисперсией $y(t)$ всех источников неопределенности, отличных от $b(t)$, то есть 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. Вместе второй и третий члены описывают неопределенность поправки и в сочетании со средним значением поправки b дают среднее значение, характеризующие эффективность прибора по интересующему диапазону.

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

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

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

Стандартная неопределенность среднего значения погрешности определяется как квадратный корень из выражения:

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

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

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

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

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

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам)

Таблица ДА

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008	IDT	ГОСТ Р 54500.3.1—2011/Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008/ Дополнение 1:2008 «Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Дополнение 1. Трансформирование распределений с использованием метода Монте-Карло»
ИСО 6143:2001	—	*
ИСО 6974-2	—	*
ИСО 6976:1995	MOD	ГОСТ 31369—2008 (ИСО 6976:1995) «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава»

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты;
- MOD — модифицированные стандарты.

Библиография

[1] ISO/IEC Guide 99:2007, International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology — Basic and general concept and associated terms (VIM)

[2] ISO 7504, Gas analysis — Vocabulary

[3] ISO Guide 35, Reference materials — General and statistical principles for certification

[4] ISO Guide 34, General requirements for the competence of reference material producers

[5] ISO Guide 31, Reference materials — Contents of certificates and labels

[6] ISO 14532, Natural gas — Vocabulary

[7] ISO 5725-1, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions

[8] ISO 5725-2, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method

[9] ISO 5479, Statistical interpretation of data — Tests for departure from the normal distribution

[10] ISO 6974-1:2012, Natural gas — Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography — Part 1: General guidelines and calculation of composition

[11] ISO 14111, Natural Gas — Guidelines to traceability in analysis

[12] ISO 6141, Gas analysis — Requirements for certificates for calibration gases and gas mixtures

[13] ISO 15796, Gas analysis — Investigation and treatment of analytical bias

[14] Draper N.R., Smith H. *Applied Regression Analysis.* Wiley, New York, Third Edition, 1998

[15] ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories

УДК 662.767.7:543.27.089.6:006.354 ОКС 75.060

Ключевые слова: природный горючий газ, оценка эффективности, аналитические системы

Редактор *А.А. Бражников*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Е.Р. Ароян*
Компьютерная верстка *Ю.В. Поповой*

Сдано в набор 09.11.2015. Подписано в печать 25.02.2016. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 4,19. Уч.-изд. л. 3,80. Тираж 35 экз. Зак. 595.

Набрано в ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Издано и отпечатано во
ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru