МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 31371.2— 2008 (ИСО 6974-2:2001)

Газ природный

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОЦЕНКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Часть 2

ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ И СТАТИСТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ДАННЫХ

ISO 6974-2:2001
Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 2: Measuring-system characteristics and statistics for processing of data
(MOD)

Издание официальное

БЗ 9—2007/298

Москва
Стандартинформ
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—97 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Газпром» и Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева») на основе собственного аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 33 от 6 июня 2008 г.)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Российская Федерация	RU	Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Туркменистан	TM	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Госпотребстандарт Украины

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 6974-2:2001 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Характеристики измерительной системы и статистические оценки данных» (ISO 6974-2:2001 «Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 2: Measuring-system characteristics and statistics for processing of data»). При этом дополнительные положения, а также приложение D, включенные в текст стандарта для учета потребностей национальной экономики страны и/или особенностей межгосударственной стандартизации, выделены курсивом

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 3 декабря 2008 г. № 340-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 31371.2—2008 (ИСО 6974-2:2001) введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2010 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта публикуется в указателе «Национальные стандарты».

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в указателе «Национальные стандарты», а текст изменений — в информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Национальные стандарты»

© Стандартинформ, 2009

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

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 2
4 Обозначения . . . 2
4.1 Символы . . . 2
4.2 Нижние индексы . . . 3
5 Методика . . . 3
5.1 Этап 1. Определение оптимальных градуировочных характеристик . . . 3
5.2 Этап 2. Выбор градуировочных характеристик, используемых на практике . . . 7
5.3 Этап 3. Периодическая градуировка с использованием ГСО . . . 9
5.4 Этап 4. Вычисление ненормализованных значений молярной доли компонентов . . . 9
5.5 Этап 5. Вычисление стандартных отклонений ненормализованных значений молярной доли компонентов . . . 9
5.6 Этап 6. Вычисление нормализованных значений молярной доли компонентов . . . 11
5.7 Этап 7. Вычисление стандартных отклонений нормализованных значений молярной доли компонентов . . . 12
5.8 Этап 8. Вычисление неопределенности и сходимости результатов . . . 12
5.9 Соотношение между настоящим стандартом и ГОСТ 31369—2008 . . . 12
Приложение А (справочное) Критические значения коэффициента Стьюдента *t* . . . 13
Приложение В (справочное) Пример результатов хроматографического анализа компонентов природного газа . . . 14
Приложение С (справочное) Относительные коэффициенты чувствительности *K* . . . 20
Приложение D (обязательное) Требования к метрологическим характеристикам определения компонентного состава природного газа . . . 21
Приложение Е (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам . . . 22
Библиография . . . 23

Введение

Комплекс межгосударственных стандартов ГОСТ 31371.1—2008 (ИСО 6974-1:2000) — ГОСТ 31371.6—2008 (ИСО 6974-6:2002) и ГОСТ 31371.7—2008 под общим наименованием «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности» (далее — комплекс стандартов) состоит из следующих частей:

- Часть 1. Руководство по проведению анализа;
- Часть 2. Характеристики измерительной системы и статистические оценки данных;
- Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до C_8 с использованием двух насадочных колонок;
- Часть 4. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C_1—C_5 и C_{6+} в лаборатории и с помощью встроенной измерительной системы с использованием двух колонок;
- Часть 5. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C_1—C_5 и C_{6+} в лаборатории и при непрерывном контроле с использованием трех колонок;
- Часть 6. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C_1—C_8 с использованием трех капиллярных колонок;
- Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов.

Комплекс стандартов распространяется на измерения молярной доли компонентов природного газа хроматографическим методом с оценкой неопределенности результатов измерений.

Части 1—6 являются модифицированными по отношению к соответствующим международным стандартам ИСО 6974-1 — ИСО 6974-6.

В части 7 приведена методика выполнения измерений молярной доли компонентов природного газа, адаптирующая положения международных стандартов ИСО 6974-1 — ИСО 6974-6 с учетом потребностей национальной экономики стран СНГ и особенностей межгосударственной стандартизации.

В настоящем стандарте описаны методы статистической обработки данных анализа природного газа, поставляемого потребителю.

Настоящий стандарт следует использовать совместно с ГОСТ 31371.1—2008, в котором приведены руководящие указания по проведению анализа природного газа.

Любой метод анализа или один из методов в ГОСТ 31371.3—2008 — ГОСТ 31371.7—2008, или другой выбранный метод может применяться только совместно с ГОСТ 31371.1—2008 и ГОСТ 31371.2—2008.

Количественное определение состава газа, базирующееся на применении градуировочных характеристик, стандартных образцов состава газовых смесей (ГСО) и относительных коэффициентов чувствительности, описано в ГОСТ 31371.1—2008, тогда как уточнение этих формул приведено в настоящем стандарте.

ГСО и газовая проба анализируются с помощью одной и той же измерительной системы при тех же условиях измерений. Компоненты, не измеряемые применяемым методом, будут влиять на точность метода и поэтому должны быть известны.

Если ГСО не используют для периодической градуировки измерительной системы, то ряд формул, приведенных в настоящем стандарте, изменится. Такие изменения указываются для каждой из этих формул.

После того, как определены диапазоны измерений компонентов, выполняется оценка с целью определения, должны ли эти компоненты рассматриваться как:

- главные компоненты или группы компонентов, которые анализируются методом прямых измерений (непосредственно измеряемые компоненты);
- компоненты или группы компонентов, которые анализируются методом косвенных измерений относительно сравнительного компонента в градуировочном газе (косвенно измеряемые компоненты);
- компоненты, которые не измеряются, и молярная доля которых может быть принята постоянной (неанализируемые компоненты).

Сумма значений молярной доли компонентов, измеренных методом прямых измерений, косвенно измеренных компонентов и постоянных компонентов должна равняться 1.

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

Газ природный

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОЦЕНКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Часть 2

ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ И СТАТИСТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ДАННЫХ

Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography method.
Part 2. Measuring-system characteristics and statistics for processing of data

Дата введения — 2010—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы статистической обработки данных анализа природного газа, поставляемого потребителю. Он содержит методы определения характеристик измерительной системы и статистический подход к обработке данных и вычислению погрешности с целью оценки неопределенности результатов измерений молярной доли компонентов.

Настоящий стандарт следует применять совместно с ГОСТ 31371.1—2008.

Настоящий стандарт следует применять как руководство для создания рабочих процедур в соответствии с ГОСТ 8.010 для конкретных измерительных задач с учетом норм точности, приведенных в ГОСТ 31371.7.

Примечание — Дополнительное положение направлено на обеспечение разработки нормативных документов по анализу компонентного состава природного газа в конкретных условиях применения, значительно отличающихся от условий, установленных в комплексе стандартов, и с учетом современного парка приборов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.010—99[1)] Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения

ГОСТ 8.578—2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах

ГОСТ 31369—2008 (ИСО 6976:1995, MOD) Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава

ГОСТ 31371.1—2008 (ИСО 6974-1:2000, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа

ГОСТ 31371.7—2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методики выполнения измерений молярной доли компонентов

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по указателю «Национальные стандарты», составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

[1)] *На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 8.563—96.*

Издание официальное

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **отклик** (response): Выходной сигнал измерительной системы для компонента, измеряемый как площадь пика или высота пика.

Примечание — Отклик выражается в единицах счета.

3.2 **неопределенность** (uncertainty): Оценка, приписанная результату измерений, которая характеризует диапазон значений, внутри которого, как можно ожидать, лежит истинное значение.

Примечание — В общем случае неопределенность измерений включает многие составляющие. Некоторые из них могут быть оценены на основе статистического распределения результатов ряда измерений и охарактеризованы экспериментальным стандартным отклонением (среднеквадратическим отклонением — СКО). Оценки других составляющих могут основываться только на опыте или другой информации.

3.3 **аттестованная эталонная газовая смесь (ЭС)**[1] [certified-reference gas mixture (CRM)]: Смесь, которую используют для определения градуировочной характеристики измерительной системы.

Примечание — Аттестованные эталонные газовые смеси можно приготовить гравиметрически в соответствии с [1] или аттестовать и подтвердить посредством сравнения с первичными эталонными газовыми смесями близкого состава в соответствии с [2] (см. [3]).

3.4 **рабочая эталонная газовая смесь (ГСО)**[2] [working-reference gas mixture (WRM)]: Смесь, которую используют как рабочий эталон для периодической градуировки измерительной системы.

Примечание — Рабочие эталонные газовые смеси можно приготовить гравиметрически в соответствии с [1] или аттестовать и подтвердить посредством сличения с ЭС близкого состава в соответствии с [2].

3.5 **прямое измерение** (direct measurement): Измерение, посредством которого отдельные компоненты и/или группы компонентов определяются путем сравнения с идентичными компонентами в ГСО.

3.6 **косвенное измерение** (indirect measurement): Измерение, посредством которого отдельные компоненты и/или группы компонентов, которые не присутствуют в рабочей эталонной газовой смеси, определяются, используя относительные коэффициенты чувствительности по отношению к компоненту в ГСО.

3.7 ***воспроизводимость результатов измерений*** *(reproducibility of measurement): Близость результатов измерений одной и той же величины, полученных в разных местах, разными методами, разными средствами, разными операторами, в разное время, но приведенные к одним и тем же условиям измерений (температуре, давлению, влажности и др.)*

3.8 ***прецизионность*** *(precision): Степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.*

4 Обозначения

4.1 Символы

a_i, b_i, c_i, d_i — коэффициенты полинома для i-го компонента;

a_{mc}, b_{mc} и т. д. — коэффициенты полинома для компонентов или групп компонентов, анализируемых методом прямых измерений как функции идентичных компонентов или групп в градуировочном газе;

h_s — число повторных анализов пробы;

h_{wrm} — число повторных анализов государственного стандартного образца (ГСО);

K — относительный коэффициент чувствительности по отношению к сравнительному компоненту;

m — порядок аппроксимирующей функции;

n — общее количество измерений, используемых в регрессионном анализе;

---

[1] *В качестве аттестованных эталонных газовых смесей в соответствии с ГОСТ 8.578 должны использоваться эталоны сравнения (ЭС).*

[2] *В качестве рабочих эталонных газовых смесей в соответствии с ГОСТ 8.578 должны использоваться государственные стандартные образцы состава (ГСО). В качестве ГСО применяют государственные стандартные образцы-имитаторы природного газа (ГСО-ИПГ) или государственные стандартные образцы на основе природного газа магистрального (ГСО-ПГМ).*

q — число компонентов, определяемых методом прямых измерений плюс число компонентов, определяемых методом косвенных измерений;

R — отклик прибора, полученный в виде площади или высоты пика, выраженный в единицах счета;

R_f — градуировочный коэффициент (основанный на градуировке по одной точке);

s_{MSE} — остаточное среднеквадратическое (MSE);

s_{MSR} — среднеквадратическое, обусловленное регрессией (MSR);

s^2_{SSE} — остаточная сумма квадратов (SSE);

s^2_{SSR} — сумма квадратов, обусловленная регрессией (SSR);

$s(\hat{x})$ — стандартное отклонение предсказанного значения;

$s(x)$ — стандартное отклонение нормализованного значения молярной доли;

$s(x^*)$ — стандартное отклонение ненормализованного значения молярной доли;

$s(x_{c,\,WRC})$ — стандартное отклонение значения молярной доли компонента в ГСО (по паспорту на ГСО);

$s(R)$ — стандартное отклонение откликов для одного уровня молярной доли;

T_i — разность между тангенсами углов наклона оптимальной градуировочной характеристики отклика в $R_{wr,\,i}$ и градуировочной характеристики, построенной только по одному ГСО;

t — значение t-распределения;

$x_{c,\,wrm}$ — значение молярной доли компонента в ГСО (по паспорту на ГСО);

$\hat{x}$ — значение молярной доли, полученное по градуировочной характеристике;

x^* — ненормализованное значение молярной доли;

x — нормализованное значение молярной доли;

$x_{L,\,wr}$ — нижний предел измерений молярной доли компонента;

$x_{U,\,wr}$ — верхний предел измерений молярной доли компонента;

ν — число степеней свободы.

4.2 Нижние индексы

c — аттестованный;

i — i-й компонент;

j — j-е значение молярной доли;

h — порядковый номер измерения;

L — наименьший;

mc — компоненты или группы компонентов, анализируемые методом прямых измерений как функции идентичных компонентов или групп в градуировочном газе;

MSE — остаточное среднеквадратическое;

MSR — среднеквадратическое, обусловленное регрессией;

oc — прочие компоненты, которые не анализируются и/или могут рассматриваться как присутствующие при неизменном значении молярной доли;

rrf — компоненты или группы компонентов, анализируемые методом косвенных измерений по функции сравнительного компонента в градуировочном газе;

ref — сравнительный компонент;

SSE — остаточная сумма квадратов;

SSR — сумма квадратов, обусловленная регрессией;

s — проба;

U — наивысший (верхний предел);

wr — диапазон измерений;

wrm — рабочая эталонная газовая смесь (ГСО).

5 Методика

5.1 Этап 1. Определение оптимальных градуировочных характеристик

5.1.1 Общие положения

Градуировочные характеристики детектора определяют, используя аттестованные эталонные газовые смеси (ЭС).

Для каждого из компонентов, определяемых методом прямых измерений, выбирают оптимальный вид функции отклика детектора, которая дает наилучшую зависимость между откликом и количеством компонента в ЭС. Этот этап выполняют при:

- первоначальной установке измерительной системы поставщиком;
- возобновлении работы после текущего ремонта измерительной системы;
- возобновлении работы после замены основной части измерительной системы, например крана-дозатора, колонки, детектора;
- возобновлении работы после того, как периодическая проверка измерительной системы с использованием контрольного(ых) газа(ов) дала отрицательный результат.

Примечание — Может возникнуть необходимость определения градуировочной характеристики, являющейся наилучшей аппроксимацией экспериментальных результатов. Несмотря на то, что кривые второго и третьего порядка могут давать лучшую аппроксимацию по отношению к полученным экспериментальным данным, однако для ряда газов это может оказаться неосуществимым. Более важно получить непротиворечивые результаты для различных газов. На практике эта непротиворечивость часто может быть достигнута с помощью простого построения кривых, откладывая по одной оси значения относительного отклика (равного отношению абсолютного отклика к молярной доле), по другой — соответствующее значение молярной доли.

5.1.2 Выбор сравнительных газов

Находят градуировочную характеристику, определяя отклик, соответствующий различным значениям молярной доли компонентов, анализируемых методом прямых измерений. Число необходимых газовых смесей зависит от порядка градуировочной характеристики, которая должна быть построена. Минимальное число газовых смесей должно соответствовать числу полиномиальных коэффициентов (см. ниже) в уравнении, описывающем градуировочную характеристику. Однако рекомендуется использовать несколько большее число газовых смесей, чем необходимо. В большинстве случаев порядок градуировочной характеристики заранее не известен, но благодаря увеличению числа экспериментальных точек погрешность ее определения уменьшается. Поэтому рекомендуется использовать не менее семи газовых смесей с различными значениями молярной доли компонентов, хотя в некоторых случаях может быть достаточным и меньшее количество смесей для получения удовлетворительной градуировочной характеристики.

Газовые смеси следует выбирать так, чтобы значения молярной доли компонентов были равномерно распределены по всему заданному диапазону измерений каждого компонента и охватывали более широкий диапазон, чем ожидаемый. С этой целью могут быть использованы многокомпонентные газовые смеси, каждая из которых содержит все компоненты, анализируемые методом прямых измерений, с различными значениями молярной доли, охватывающими весь диапазон измерений.

Примечание 1 — Возможно использование бинарных газовых смесей в метане. Однако это значительно увеличит продолжительность процесса построения градуировочной характеристики, так как для каждого не метанового компонента потребуется отдельный набор газовых смесей в баллонах.

Примечание 2 — Понятно, что невозможно приготовить смесь с необходимым самым высоким или самым низким значением молярной доли каждого компонента, поэтому большинство многокомпонентных сравнительных газовых смесей будут иметь составы, довольно сильно отличающиеся от обычных природных газов. При условии, что доказана стабильность этих смесей при хранении и применении, не будет возникать никаких проблем при их использовании.

Примечание 3 — Перед использованием ГСО необходимо доказать отсутствие противоречия между градуировочной характеристикой, определенной по нескольким точкам с помощью ЭС, и значениями молярной доли ГСО.

5.1.3 Методика получения данных для построения градуировочной характеристики

С помощью газового хроматографа анализируют каждый ЭС, содержащий компоненты, определяемые методом прямых измерений, по меньшей мере, дважды (предпочтительнее 5—10 раз). Сводят в таблицу данные индивидуальных откликов R_{ijh} каждого i-го компонента при каждом j-м значении молярной доли и для каждого анализа h. Перед обработкой проверяют полученные данные на наличие выбросов. Анализируют результаты на наличие выбросов для каждой группы, определяемой компонентом и уровнем из одного калибровочного интервала, с использованием критерия Граббса или другого подходящего критерия. Обнаруженные возможные выбросы исключают.

Примечание — В любом ряду данных могут быть обнаружены отдельные результаты, которые не соответствуют другим данным этого ряда. Они рассматриваются как выбросы и должны, при соответствующих условиях, быть удалены из этого ряда данных. Могут быть определены возможные причины выбросов, например дублирующиеся погрешности или оставшаяся часть предыдущего ЭС, которая была не полностью отдута из системы перед тем, как были зарегистрированы результаты анализа нового ЭС.

5.1.4 Выбор вида градуировочной характеристики

5.1.4.1 Введение

Вид градуировочной характеристики следует выбирать из следующих полиномов. Если требуется более сложный полином, это означает, что данный метод не подходит для рассматриваемого применения.

$$x_i = a_i + b_i R_i \text{ — первый порядок;} \quad (1)$$

$$x_i = a_i + b_i R_i + c_i R_i^2 \text{ — второй порядок;} \quad (2)$$

$$x_i = a_i + b_i R_i + c_i R_i^2 + d_i R_i^3 \text{ — третий порядок.} \quad (3)$$

Свободный член a_i (отсекаемый отрезок) имеет место независимо от порядка модели, и поэтому каждая из перечисленных выше градуировочных характеристик также может появиться без свободного члена.

Выбирают вид градуировочной характеристики, принимая во внимание следующие допущения:

- наиболее вероятным откликом является прямая линия, проходящая через начало координат;
- нулевой отсекаемый отрезок, означающий, что нет отклика на компонент при его отсутствии, является вероятным для большинства компонентов;
- кривизна градуировочной характеристики может быть описана членом второго порядка, а, возможно, членом третьего порядка;
- маловероятно, что член более высокого порядка будет иметь большее значение, чем член более низкого порядка в одном и том же уравнении;
- наличие максимума или минимума на графике вычисленных значений молярной доли относительно отклика в диапазоне измерений неприемлемо.

5.1.4.2 Регрессионный анализ

По данным, полученным по 5.1.3, проводят регрессионный анализ, используя компьютерную программу, способную:

- осуществлять методом наименьших квадратов регрессию значений молярной доли компонента x_i как зависимой переменной в виде функции отдельных откликов R_{ijh} как независимой переменной;
- осуществлять регрессию x_i методом наименьших квадратов как функции R_{ijh} и R_{ijh}^2;
- осуществлять методом наименьших квадратов регрессию x_i как функции R_{ijh}, R_{ijh}^2 и R_{ijh}^3;
- для каждой градуировочной характеристики выдавать:
  - доверительный интервал для каждого коэффициента;
  - сумму квадратов, которая обусловлена регрессией (SSR), s_{SSR}^2;
  - остаточную сумму квадратов (SSE), s_{SSE}^2;
  - среднеквадратическое, которое обусловлено регрессией (MSR), s_{MSR};
  - остаточное среднеквадратическое (MSE), s_{MSE};
  - число степеней свободы ν, связанное с s_{MSR} и s_{MSE};
  - значения молярной доли компонентов, определенные по градуировочной характеристике $\hat{x}_i$;
  - стандартные отклонения значений молярной доли компонентов, определенных по градуировочной характеристике [$s(\hat{x}_i)$].

5.1.4.3 Вычисление

Для каждого компонента вычисляют значимость каждой градуировочной характеристики, используя следующую методику [4].

Вычисляют значение t (критические значения t приведены в таблице А.1 приложения А) для уравнения регрессии первого порядка $t(1)$, относящееся к b_i, по формуле

$$t(1) = \sqrt{\frac{s_{SSR}^2(1)}{s_{MSE}(1)}}. \quad (4)$$

Порядок уравнения регрессии, приведенный в скобках, — следующий:

(1) относится к данным, по которым находят уравнение регрессии первого порядка;

(2) относится к данным, по которым находят уравнение регрессии второго порядка;

(3) относится к данным, по которым находят уравнение регрессии третьего порядка;

(4) относится к данным, по которым находят уравнение регрессии четвертого порядка.

Из данных для уравнений первого и второго порядка вычисляют значение $t(2)$, относящееся к c_i, по формуле

$$t(2) = \sqrt{\frac{s^2_{SSR}(2) - s^2_{SSR}(1)}{s_{MSE}(2)}}. \quad (5)$$

Из данных для уравнений второго и третьего порядка вычисляют значение $t(3)$, относящееся к d_i, по формуле

$$t(3) = \sqrt{\frac{s^2_{SSR}(3) - s^2_{SSR}(2)}{s_{MSE}(3)}}. \quad (6)$$

При вводе измерительной системы в эксплуатацию проводят испытание для определения данных третьего порядка, используя критерий значимости между третьим и четвертым порядком:

$$t(4) = \sqrt{\frac{s^2_{SSR}(4) - s^2_{SSR}(3)}{s_{MSE}(4)}}.$$

Если четвертый порядок является значимым, то измерительная система считается непригодной для использования.

Примечание — Неопределенность относительного коэффициента чувствительности K_i по отношению к неопределенности содержания сравнительного компонента, считается пренебрежимо малой [см. формулы (13) и (15)] (K_i сравнивают с $R_{rrf,\,i}$).

5.1.4.4 Сравнение (выбор порядка градуировочной характеристики)

Сравнивают каждое вычисленное значение t с критическими значениями (приложение А) для соответствующего числа степеней свободы. Число степеней свободы вычисляют по формуле

$$\nu = n - (m + 1).$$

Примечание — Например, для семи ЭС, каждый из которых проанализирован 5 раз, $n = 5 \times 7 = 35$, для $t(1)\,\nu = 35 - (1 + 1) = 33$, для $t(2)\,\nu = 35 - (2 + 1) = 32$, для $t(3)\,\nu = 31$.

Если вычисленное значение t меньше критического значения (с тем же самым ν), то коэффициент не является значимым при доверительной вероятности 95 %. Если вычисленное значение t больше критического значения, то коэффициент является значимым при доверительной вероятности 95 %.

Выбирают наиболее подходящий порядок полинома, описывающего градуировочную характеристику, который включает свободный член, характеризующий отсекаемый отрезок, следующим образом:

- если $t(3)$ является значимым, выбирают градуировочную характеристику, описываемую полиномом третьего порядка;
- если $t(3)$ не является значимым, а $t(2)$ — значим, выбирают градуировочную характеристику, описываемую полиномом второго порядка;
- если $t(3)$ и $t(2)$ не являются значимыми, а $t(1)$ — значим, выбирают градуировочную характеристику, описываемую полиномом первого порядка;
- если $t(3)$, $t(2)$ и $t(1)$ не являются значимыми, то следует прекратить работу по этой методике, так как отсутствует подходящая зависимость между молярной долей и откликом.

Далее следует рассмотреть значимость свободного члена, характеризующего отсекаемый отрезок. На графике выбранной градуировочной характеристики около точки, соответствующей отсекаемому отрезку, откладывают по оси ординат границы 95%-ного доверительного интервала. Если этот интервал включает нуль, то отсекаемый отрезок можно принять равным нулю и удалить свободный член из градуировочной характеристики. Повторяют регрессионный анализ для градуировочной характеристики выбранного порядка и для всех градуировочных характеристик более низких порядков. Используют ту же самую методику, которая описана выше, без отсекаемого отрезка ($a_i = 0$). Вычисленные этим способом коэффициенты обозначают как b_{0i}, c_{0i} и d_{0i}.

Вычисляют $t_0(1)$, относящееся к b_0, с помощью соответствующих $s^2_{SSR,0}$ (сумма квадратов, обусловленная регрессией с нулевым свободным членом) и $s_{MSE,0}$(остаточное среднеквадратическое при свободном члене, равном нулю) по формуле

$$t_0(1) = \sqrt{\frac{s^2_{SSR,0}(1)}{s_{MSE,0}(1)}}. \quad (7)$$

Если была выбрана градуировочная характеристика более высокого порядка с нулевым свободным членом, то при вычислении $t_0(2)$ и $t_0(3)$ принимают свободный член равным нулю. Сравнивают каждое вычисленное значение t с критическими значениями (приложение А) при соответствующем числе степеней свободы. Число степеней свободы вычисляют следующим образом:

$$\nu = n - m.$$

Выбирают наиболее подходящий порядок градуировочной характеристики с нулевым свободным членом следующим образом:

- если $t_0(3)$ является значимым, выбирают градуировочную характеристику, описываемую уравнением третьего порядка;
- если $t_0(3)$ не является значимым, а $t_0(2)$ — значимо, выбирают градуировочную характеристику, описываемую уравнением второго порядка;
- если $t_0(3)$ и $t_0(2)$ не являются значимыми, а $t_0(1)$ — значимо, выбирают градуировочную характеристику, описываемую уравнением первого порядка;
- если $t(3)$, $t(2)$ и $t(1)$ не являются значимыми, то следует прекратить работу по этой методике, так как отсутствует подходящая зависимость между молярной долей и откликом.

5.2 Этап 2. Выбор градуировочных характеристик, используемых на практике

5.2.1 Общие положения

Градуировочные характеристики, выбранные на этапе 1 (5.1), представляют оптимальные зависимости между молярной долей и откликом. Однако может потребоваться выбор другой градуировочной характеристики в том случае, когда компьютерная программа газового хроматографа не способна обрабатывать функции третьего порядка или функции со свободным членом. В этом случае должно быть использовано уравнение первого порядка без свободного члена. Этот подход обычно называется методом градуировки по одной точке. Если существует различие между оптимальной градуировочной характеристикой и уравнением первого порядка без свободного члена, то, очевидно, это может внести дополнительную неопределенность.

Два метода, а именно, метод А, использующий оптимальную градуировочную характеристику, и метод В, использующий градуировку по одной точке, отличаются способом вычисления неопределенности и способом градуировки газового хроматографа. В приложении В приведены примеры обработки типичных результатов по методам А и В.

5.2.2 Метод А

Определяют функцию градуировочной характеристики с использованием ЭС и вычисляют коэффициенты функции. При периодической градуировке с использованием ГСО коэффициенты градуировочной характеристики могут быть скорректированы. Дополнительная неопределенность, возникающая из-за отличия принятой градуировочной характеристики от оптимальной, должна быть учтена при оценке неопределенности результата измерений. На практике достаточно определить градуировочную характеристику в рабочем диапазоне.

5.2.3 Метод В

5.2.3.1 Общие допущения

Градуируют газовый хроматограф, используя ГСО. Предполагают использование линейной градуировочной характеристики (уравнение регрессии первого порядка) без свободного члена. По этой методике устанавливают градуировочную характеристику без ее последующей корректировки по ЭС, поэтому требуется дополнительный этап вычислений, учитывающий возможную дополнительную неопределенность ($s_{wm,i}$).

Для этого вычисления принимают следующие допущения:

- оптимальные градуировочные характеристики уже были получены при выполнении этапа 1 (5.1);

- значения молярной доли компонентов в ГСО находятся в пределах диапазона измерений содержания компонентов в анализируемом газе (по возможности, в центральной части диапазона);
- отклик, полученный при подаче ГСО, известен ($R_{wrm,\,i}$);
- диапазоны измерений компонентов в анализируемом газе находятся в пределах диапазонов измерений методов, приведенных в соответствующем стандарте комплекса стандартов;
- значения молярной доли компонентов при анализе ГСО имеют распределение, близкое к нормальному, со средними значениями, соответствующими значениям молярной доли компонентов, указанных в паспорте на ГСО.

5.2.3.2 Вычисления

Вычисляют производную оптимальной градуировочной характеристики газового хроматографа для точки R_i следующим образом:

a) оптимальная градуировочная характеристика, определенная по методу А

$$x_i = a_i + b_i R_i + c_i R_i^2 + d_i R_i^3;$$

b) используя градуировку по одной точке, дифференцируют полином, описывающий оптимальную градуировочную характеристику, при этом получают выражение

$$x_i' = b_i + 2c_i R_i + 3d_i R_i^2;$$

c) вычисляют x_i' в точке $R_{wrm,\,i}$ (среднее значение, по меньшей мере, двух анализов) по формуле

$$x_i'\,(\text{wrm}) = b_i + 2c_i R_{wrm,\,i} + 3d_i R_{wrm,i}^2;$$

d) вычисляют коэффициент отклика на основе ГСО по формуле

$$R_{f,\,wrm,\,i} = \frac{x_{wrm,i}}{R_{wrm,i}}, \tag{8}$$

e) вычисляют T_i путем вычитания $R_{f,\,wrm,\,i}$ из $x_i'(\text{wrm})$, по формуле

$$T_i = x_i'(\text{wrm}) - R_{f,\,wrm,\,i}. \tag{9}$$

Примечание — T_i является разностью между тангенсами угла наклона оптимальной градуировочной характеристики в точке $R_{wrm,\,i}$ и градуировочной характеристики, построенной по одной точке (по одному ГСО). Диапазоны измерений молярной доли компонентов в анализируемом газе должны быть известны для того, чтобы оценить дополнительную неопределенность. Делят весь диапазон измерений на 4 части и вычисляют стандартные отклонения значения молярной доли по формуле

$$s_{wr,\,i} = \frac{x_{U,\,wr,\,i} - x_{L,\,wr,\,i}}{4}. \tag{10}$$

Кроме того, умножают $s_{wr,\,i}$ на T_i, чтобы вычислить стандартное отклонение, вызванное использованием градуировочной характеристики, построенной по ГСО, в соответствии с методом В по формуле

$$s_{B,\,i} = T_i \cdot s_{wr,\,i}. \tag{11}$$

Примечание — $s_{B,\,i}$ используют при вычислении неопределенностей значений молярной доли компонентов на этапе 5 (5.5).

Предупреждение — Если этап 1 состоит только из повторных измерений одной ЭС с молярной долей, близкой к молярной доли компонента в анализируемой пробе, то оптимальная градуировочная характеристика (этап 1) на самом деле не известна и дополнительные вычисления для метода В не могут быть выполнены ($s_{B,\,i} = 0$ по определению). В этом случае невозможно провести оценку, используя (возможную) линейную градуировочную характеристику, согласующуюся с методом В, и существует опасность присутствия необнаруженных систематических погрешностей. Риск появления таких погрешностей будет уменьшен при ограничении отклонения между количественным составом компонентов в градуировочном и анализируемом газе, как показано в таблице 1. Тогда на этапе 5 $s_{B,\,i} = 0$.

Таблица 1 — Допускаемое относительное отклонение значений молярной доли компонента в градуировочном газе и пробе

Значение молярной доли компонента в пробе, %	Относительное отклонение значения молярной доли компонента в градуировочном газе от его значения в пробе, %
От 0,001 до 0,1 включ.	± 100
Св. 0,1 » 1 »	± 50
» 1 » 10 »	± 10
» 10 » 50 »	± 5
» 50 » 100 »	± 3

5.3 Этап 3. Периодическая градуировка с использованием ГСО

Выполняют периодическую градуировку (ежедневную, еженедельную и т. д.) газового хроматографа, используя ГСО. Состав ГСО должен быть в пределах диапазона измерений каждого компонента и должен содержать все компоненты, анализируемые методом прямых измерений. При градуировке рекомендуется выполнять, по крайней мере, двукратный анализ ГСО.

5.4 Этап 4. Вычисление ненормализованных значений молярной доли компонентов

5.4.1 Метод А

Ненормализованное значение молярной доли компонентов в пробе, анализируемых методом прямых измерений, вычисляют по формуле

$$x^{*}_{\mathrm{mc},i} = \frac{x_{\mathrm{c,wrm},i}}{\hat{x}_{\mathrm{wrm},i}} \cdot x_{\mathrm{mc},i}. \qquad (12)$$

Ненормализованное значение молярной доли компонентов в пробе, анализируемых методом косвенных измерений, вычисляют по формуле

$$x^{*}_{\mathrm{rrf},i} = K_i \cdot \frac{R_{\mathrm{rrf},i}}{R_{\mathrm{mc,ref}}} \cdot x^{*}_{\mathrm{mc,ref}} = K_i \cdot \frac{R_{\mathrm{rrf},i}}{R_{\mathrm{mc,ref}}} \cdot \frac{x_{\mathrm{c,wrm,ref}}}{\hat{x}_{\mathrm{wrm,ref}}} \cdot \hat{x}_{\mathrm{mc,ref}}. \qquad (13)$$

Примечание — Относительные коэффициенты чувствительности K для детекторов ДТП и ПИД приведены в приложении С.

5.4.2 Метод В

Ненормализованное значение молярной доли компонентов в пробе, анализируемых методом прямых измерений, вычисляют по формуле

$$x^{*}_{\mathrm{mc},i} = \frac{x_{\mathrm{c,wrm},i}}{R_{\mathrm{wrm},i}} \cdot R_{\mathrm{mc},i}. \qquad (14)$$

Ненормализованное значение молярной доли компонентов в пробе, анализируемых методом косвенных измерений, вычисляют по формуле

$$x^{*}_{\mathrm{rrf},i} = K_i \cdot \frac{R_{\mathrm{rrf},i}}{R_{\mathrm{mc,ref}}} \cdot x^{*}_{\mathrm{mc,ref}} = K_i \cdot \frac{x_{\mathrm{c,wrm,ref}}}{R_{\mathrm{wrm,ref}}} \cdot R_{\mathrm{rrf},i}. \qquad (15)$$

Примечание — Относительные коэффициенты чувствительности K для детекторов ДТП и ПИД приведены в приложении С.

5.5 Этап 5. Вычисление стандартных отклонений ненормализованных значений молярной доли компонентов

5.5.1 Общая часть

Стандартное отклонение значений молярной доли компонента вычисляют для каждого из компонентов, определяемых методом прямых или косвенных измерений.

5.5.2 Компоненты, определяемые методом прямых измерений

5.5.2.1 Стандартное отклонение

Стандартное отклонение ненормализованных значений молярной доли компонентов в пробе, определяемых методом прямых измерений, вычисляют, дифференцируя формулы (12) или (14). Этот

метод является стандартным методом оценки погрешности. Подробную информацию об этом методе можно найти в соответствующей литературе [4].

Примечание — Из формулы (12) видно, что имеются три источника погрешности для ненормализованного значения молярной доли компонента, определяемого методом прямых измерений (x^*_{mc}). Обычно вычисляют вклад неопределенности в результат измерений молярной доли компонента в пробе для двух из этих трех источников погрешности. Предполагают, что вклад неопределенности в результат измерений молярной доли компонентов в ГСО [$s(x_{wrm})$] незначителен. Если этот вклад значителен (например, если значение молярной доли компонентов в ГСО определены на основе анализа, а не гравиметрическим методом), то для вычисления этой неопределенности предпочтительно использовать формулы (17) и (19).

5.5.2.2 Оценка неопределенности для метода А

Неопределенность вычисляют на основании стандартного метода распространения погрешности ненормализованных компонентов, определяемых методом прямых измерений, по формуле

$$s(x^*_{mc,i}) = x^*_{mc,i} \cdot \sqrt{\left[\frac{s(\hat{x}_{mc,i})}{\hat{x}_{mc,i}}\right]^2 + \left[\frac{s(\hat{x}_{wrm,i})}{\hat{x}_{wrm,i}}\right]^2}. \quad (16)$$

В формулу (16) необходимо подставлять различные значения, определенные во время построения градуировочной характеристики (этап 1 или этап 2) и градуировки с использованием ЭС (этап 3). Неопределенность значений молярной доли компонентов в ГСО вычисляют по формуле

$$s(x^*_{mc,i}) = x^*_{mc,i} \cdot \sqrt{\left[\frac{s(x^*_{mc,i})}{x^*_{mc,i}}\right]^2 + \left[\frac{s(x_{c,wrm,i})}{x_{c,wrm,i}}\right]^2}. \quad (17)$$

5.5.2.3 Оценка неопределенности для метода В

Вычисляют неопределенность на основании стандартного метода распространения погрешности ненормализованных значений молярной доли компонентов, определяемых методом прямых измерений, по формуле

$$s(x^*_{mc,i}) = \sqrt{\frac{s_{MSE,i} \cdot (h_{wrm} + h_s)}{h_{wrm} \cdot h_s}}. \quad (18)$$

Значение s_{MSE}, используемое в формуле (18), получают на этапе 1 и используют как общую аппроксимацию погрешности измерений. Число повторных анализов пробы h_s составляет, например, два или три в случае применения газового хроматографа в лабораторных условиях, и один (по определению) — в случае применения потокового газового хроматографа. Вычисляют неопределенность значений молярной доли компонентов в ГСО по формуле

$$s(x^*_{mc,i}) = x^*_{mc,i} \cdot \sqrt{\left[\frac{s(x^*_{mc,i})}{x^*_{mc,i}}\right]^2 + \left[\frac{s(x_{c,wrm,i})}{x_{c,wrm,i}}\right]^2}. \quad (19)$$

Вычисляют неопределенность, обусловленную использованным методом градуировки по одной точке, по формуле

$$s(x^*_{mc,i}) = \sqrt{s(x^*_{mc,i})^2 + s^2_{B,i}}. \quad (20)$$

5.5.3 Компоненты, определяемые методом косвенных измерений

5.5.3.1 Общая часть

Вычисление значений молярной доли компонентов, определяемых методом косвенных измерений, проводят с использованием сравнительного компонента (или связующего компонента). Из формул (13) или (15) видно, что при вычислении следует учитывать дополнительные источники погрешности.

5.5.3.2 Метод А

Для метода А рассчитывают неопределенность значений молярной доли компонентов в пробе, определяемых косвенным методом, с учетом составляющих погрешности по формуле

$$s(x^*_{\mathrm{rrf},i}) = x^*_{\mathrm{rrf},i} \cdot \sqrt{\left[\frac{s(\hat{x}_{\mathrm{mc,ref}})}{\hat{x}_{\mathrm{mc,ref}}}\right]^2 + \left[\frac{s(\hat{x}_{\mathrm{WRM,ref}})}{\hat{x}_{\mathrm{WRM,ref}}}\right]^2 + \left[\frac{s(R_{\mathrm{rrf},i})}{R_{\mathrm{rrf},i}}\right]^2 + \left[\frac{s(R_{\mathrm{mc,ref}})}{R_{\mathrm{mc,ref}}}\right]^2}. \quad (21)$$

Учитывают дополнительную неопределенность, вызванную погрешностью измерений значений молярной доли компонентов в ГСО, по формуле

$$s(x^*_{\mathrm{rrf},i}) = x^*_{\mathrm{rrf},i} \cdot \sqrt{\left[\frac{s(x^*_{\mathrm{rrf},i})}{x^*_{\mathrm{rrf},i}}\right]^2 + \left[\frac{s(x_{\mathrm{c,wrm},i})}{x_{\mathrm{c,wrm},i}}\right]^2}. \quad (22)$$

5.5.3.3 Метод В

Для метода В рассчитывают неопределенность значений молярной доли компонентов в пробе, определяемых косвенным методом, с учетом составляющих погрешности по формуле

$$s(x^*_{\mathrm{rrf},i}) = \sqrt{\frac{s_{\mathrm{MSE,ref}} \cdot (h_{\mathrm{wrm}} + h_{\mathrm{s}})}{h_{\mathrm{wrm}} \cdot h_{\mathrm{s}}}}. \quad (23)$$

Значение s_{mse}, использованное в формуле (23), получают на этапе 1 и используют его как общую аппроксимацию погрешности измерений. Число повторных анализов пробы h_{s} составляет, например, два или три в случае применения газового хроматографа в лабораторных условиях, и один (по определению) — в случае применения потокового газового хроматографа.

Вычисляют неопределенность на основе значений молярной доли компонентов в ГСО по формуле

$$s(x^*_{\mathrm{rrf},i}) = x^*_{\mathrm{rrf},i} \cdot \sqrt{\left[\frac{s(x^*_{\mathrm{rrf},i})}{x^*_{\mathrm{rrf},i}}\right]^2 + \left[\frac{s(x_{\mathrm{c,wrm},i})}{x_{\mathrm{c,wrm},i}}\right]^2}. \quad (24)$$

Вычисляют неопределенность, обусловленную использованным методом градуировки по одной точке, по формуле

$$s(x^*_{\mathrm{rrf},i}) = \sqrt{s(x^*_{\mathrm{rrf},i})^2 + s^2_{\mathrm{B,ref}}}. \quad (25)$$

5.6 Этап 6. Вычисление нормализованных значений молярной доли компонентов

При вычислении нормализованных значений молярной доли компонентов необходимо знать значения молярной доли прочих (неанализируемых) компонентов (с фиксированными значениями молярной доли). Предполагается, что общее количество этих компонентов в пробе мало по сравнению с остальными (определяемыми методами прямых и косвенных измерений) компонентами.

Нормализация результатов допускается в случае, если сумма ненормализованных значений молярной доли компонентов не меньше чем 0,98 или не больше чем 1,02. Вычисляют нормализованные значения молярной доли компонентов по формуле

$$x_i = \frac{x^*_i}{\sum_{w=1}^{q} x^*_w} \cdot (1 - x_{\mathrm{OC}}). \quad (26)$$

5.7 Этап 7. Вычисление стандартных отклонений нормализованных значений молярной доли компонентов

Вычисляют стандартные отклонения нормализованных значений молярной доли компонентов по формуле

$$s(x_i) = x_i \cdot \sqrt{\frac{1-2x_i^*}{x_i^{*2}} \cdot [s(x_i^*)]^2 + \sum_{w=1}^{q} [s(x_w^*)]^2}. \qquad (27)$$

Под корнем в формуле (27) приведена сумма квадратов всех стандартных отклонений (дисперсий) значений молярной доли ненормализованных компонентов (определяемых методами прямых и косвенных измерений). Формула (27) является приближенной и основывается на допущении, что сумма ненормализованных значений молярной доли близка к 1.

Примечание — (Суммарная) молярная доля прочих компонентов x_{oc} в большинстве случаев очень мала по сравнению с молярной долей остальных компонентов. Поэтому стандартное отклонение значений молярной доли прочих компонентов x_{oc} не принимают в расчет при вычислении стандартного отклонения для нормализованных компонентов. Это, возможно, сделало бы вычисления намного более сложными, не оказывая никакого значительного влияния на конечный результат.

5.8 Этап 8. Вычисление неопределенности и сходимости результатов

5.8.1 Абсолютная неопределенность

Абсолютную неопределенность $U_{abs}(x_i)$ нормализованных значений молярной доли компонентов определяют по формуле

$$U_{abs}(x_i) = t \cdot s(x_i). \qquad (28)$$

Значение t может быть получено из таблицы А.1 (приложение А). Число степеней свободы для этого t получают на этапе 1: в случае градуировочной характеристики со свободным членом оно равно $[n - (m + 1)]$, а в случае градуировочной характеристики без свободного члена — $(n - m)$.

5.8.2 Относительная неопределенность

Вычисляют относительную неопределенность $U_{rel}(x_i)$ нормализованных значений молярной доли компонентов, %, по формуле

$$U_{rel}(x_i) = \frac{U_{abs}(x_i)}{x_i} \cdot 100. \qquad (29)$$

5.9 Соотношение между настоящим стандартом и ГОСТ 31369

5.9.1 Общие положения

В соответствии с ГОСТ 31369 для того, чтобы вычислить перечисленные в нем физические свойства и их сходимость, требуются данные компонентного состава. В настоящем подразделе устанавливается связь между выводами настоящего стандарта и ГОСТ 31369.

5.9.2 Ненормализованное значение молярной доли

Вычисляют стандартные отклонения ненормализованных значений молярной доли компонентов, полученные в условиях сходимости, по формуле

$$r_i^* = 2\sqrt{2} \cdot s(x_i^*),$$

где $\Delta x_i^* = r_i^*$.

5.9.3 Нормализованное значение молярной доли

Вычисляют стандартные отклонения нормализованных значений молярной доли компонентов, полученные в условиях сходимости, по формуле

$$r_i = 2\sqrt{2} \cdot s(x_i),$$

где x_i — нормализованное значение молярной доли;

$\Delta x_i = r_i$.

Приложение А
(справочное)

Критические значения коэффициента Стьюдента *t*

В таблице А.1 приведены критические значения коэффициента Стьюдента *t* для доверительных вероятностей 95 % и 99 %.

Таблица А.1 — Критические значения *t*

Число степеней свободы	Доверительная вероятность	
	95 %	99 %
1	12,7	63,7
2	4,30	9,92
3	3,18	5,84
4	2,78	4,60
5	2,57	4,03
6	2,45	3,71
7	2,36	3,50
8	2,31	3,36
9	2,26	3,25
10	2,23	3,17
11	2,20	3,11
12	2,18	3,05
13	2,16	3,01
14	2,14	2,98
15	2,13	2,95
16	2,12	2,92
17	2,11	2,90
18	2,10	2,88
19	2,09	2,86
20	2,09	2,85
∞	1,96	2,58

Приложение В
(справочное)

Пример результатов хроматографического анализа компонентов природного газа

В приложении, в качестве примера, приведены экспериментальные данные, полученные с помощью газового хроматографа. Данные анализов представлены в таблице В.1, а результаты обработки данных, согласно этапам, установленным в разделе 5, представлены в таблицах В.2—В.10.

Таблица В.1 — Исходные данные анализов при использовании аттестованных эталонных газовых смесей (ЭС) (при трех повторных анализах)

	Метан, ЭС						
	Газ 1	Газ 2	Газ 3	Газ 4	Газ 5	Газ 6	Газ 7
Молярная доля, %	65,146	85,776	75,602	88,766	79,758	70,301	95,203
Отклики	165 798,87 165 979,54 165 981,30	214 424,77 214 555,59 214 285,16	190 392,92 190 208,11 190 246,59	221 549,75 221 426,74 221 133,67	200 286,27 200 304,79 200 070,49	177 903,69 177 911,01 177 783,43	236 194,26 236 139,76 236 314,58
	Этан, ЭС						
	Газ 1	Газ 2	Газ 3	Газ 4	Газ 5	Газ 6	Газ 7
Молярная доля, %	5,702	3,439	10,894	0,595	8,374	7,380	1,451
Отклики	23 570,03 23 585,87 23 590,53	14 283,97 14 295,91 14 275,36	44 673,11 44 659,86 44 625,63	2 502,28 2 496,92 2 494,49	34 442,71 34 428,37 34 403,68	30 387,47 30 389,68 30 378,11	6 044,86 6 044,94 6 048,77
	Пропан, ЭС						
	Газ 1	Газ 2	Газ 3	Газ 4	Газ 5	Газ 6	Газ 7
Молярная доля, %	3,927	3,422	0,081	2,291	0,820	2,872	0,899
Отклики	20 659,79 20 668,98 20 680,61	18 044,84 18 064,06 18 041,95	439,66 434,65 434,00	12 152,91 12 154,09 12 132,08	4 269,36 4 267,50 4 266,81	15 084,82 15 133,59 15 081,18	4 791,53 4 795,68 4 828,73
	2-Метилпропан, ЭС						
	Газ 1	Газ 2	Газ 3	Газ 4	Газ 5	Газ 6	Газ 7
Молярная доля, %	0,033	0,144	0,230	0,366	0,472	0,592	0,558
Отклики	212,41 214,33 214,28	923,47 925,21 924,62	1 460,75 1 454,15 1 455 57	2 304,16 2 321,25 2 294,51	2 958,62 2 944,19 2 940,71	3 681,85 3 665,56 3 680,96	3 515,96 3 519,30 3 521,76
	н-Бутан, ЭС						
	Газ 1	Газ 2	Газ 3	Газ 4	Газ 5	Газ 6	Газ 7
Молярная доля, %	0,030	0,143	0,235	0,348	0,460	0,685	0,621
Отклики	198,80 202,53 202,37	873,20 874,69 872,91	1 460,75 1 453,74 1 456,10	2 187,50 2 160,36 2 181,44	2 842,89 2 876,33 2 872,86	4 298,82 4 273,51 4 298,56	3 826,17 3 828,50 3 828,75
	Азот, ЭС						
	Газ 1	Газ 2	Газ 3	Газ 4	Газ 5	Газ 6	Газ 7
Молярная доля, %	17,605	2,481	12,733	5,751	4,326	8,852	0,301
Отклики	53 439,93 53 471,20 53 475,91	7 757,14 7 760,39 7 756,20	38 806,68 38 767,16 38 780,51	17 839,91 17 831,05 17 819,08	13 432,12 13 425,94 13 417,57	27 199,58 27 231,83 27 219,39	993,44 992,75 994,79
	Диоксид углерода, ЭС						
	Газ 1	Газ 2	Газ 3	Газ 4	Газ 5	Газ 6	Газ 7
Молярная доля, %	7,558	4,595	0,225	1,883	5,791	9,317	0,967
Отклики	27 318,70 27 337,69 27 348,80	16 645,62 16 658,36 16 634,59	836,95 834,69 835,18	6 837,86 6 834,00 6 829,18	20 938,43 20 939,91 20 919,43	33 587,92 33 598,91 33 586,73	3 515,53 3 513,75 3 516,45

Окончание таблицы В.1

Рабочая эталонная газовая смесь (ГСО) (двукратный анализ)							
Компонент	N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	изо-C_4H_{10}	н-C_4H_{10}
Молярная доля, %	13,703	1,049	82,568	2,099	0,431	0,068	0,082
Отклики	41 139,33 41 139,42	3 814,33 3 814,36	205 395,02 205 395,22	12 101,09 12 101,14	2 276,10 2 276,13	440,22 440,24	513,29 513,31
Проба (двукратный анализ)							
Компонент	N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	изо-C_4H_{10}	н-C_4H_{10}
Отклики	40 831,46 40 823,92	3 808,56 3 807,52	205 856,65 205 934,98	11 975,91 11 977,43	2 285,85 2 286,06	426,39 426,93	529,00 529,01
Компонент	нео-C_5H_{12}	изо-C_5H_{12}	н-C_5H_{12}	C_{6+}			
Отклики	54,74	144,81	140,46	553,32			
	54,43	144,87	140,31	557,18			

Этап 1. Регрессионный анализ (5.1.4)

В качестве примера вычислений была выбрана градуировочная характеристика для диоксида углерода. Вычисления для других компонентов могут быть сделаны таким же образом.

Для подбора вида градуировочной характеристики первого, второго и третьего порядка (включая свободный член) использовалась компьютерная программа. Результаты подбора приведены в таблице В.2 (для получения результатов в долях значения молярной доли, выраженные в процентах, делились на 100).

Таблица В.2 — Результаты подбора градуировочной характеристики

Порядок	s^2_{SSR}	s_{MSE}
Первый	0,021 492 884	$7{,}22887 \cdot 10^{-9}$
Второй	0,021 492 970	$2{,}84930 \cdot 10^{-9}$
Третий	0,021 492 985	$2{,}18136 \cdot 10^{-9}$

Этап 2. Выбор градуировочной характеристики (5.1.4)

Значения t, рассчитанные для каждого порядка полиномиальной функции, приведены в таблице В.3.

Таблица В.3 — Критерии выбора градуировочной характеристики

Порядок	Вычисленное t	ν	Критическое значение t
Первый	1 724,297	19	2,09
Второй	5,494	18	2,10
Третий	2,622	17	2,11

Вывод: Член третьего порядка является значимым [$t(3)$ > критического значения t], наиболее соответствующей моделью на этом этапе является градуировочная функция третьего порядка.

Проверка правильности градуировочной характеристики

Оценка свободного члена градуировочной характеристики третьего порядка:

Свободный член = $-7{,}541 \cdot 10^{-5} \pm 6{,}343 \cdot 10^{-5}$,

95 % доверительный интервал = $-1{,}388 \cdot 10^{-4} \le -7{,}541 \cdot 10^{-5} \le -1{,}198 \cdot 10^{-5}$.

95 % доверительный интервал не включает нуль. Поэтому свободный член является значимым.

Вывод: Для диоксида углерода выбирается градуировочная характеристика третьего порядка с ненулевым свободным членом.

Оптимальную градуировочную характеристику для каждого компонента вычисляют с использованием ЭС, содержащих соответствующий компонент.

Таблица В.4 — Оптимальные градуировочные характеристики для других компонентов в ЭС

Компонент	Порядок	Отсекаемый отрезок	a_i	b_i	c_i	d_i
Метан	3	Да	$-4{,}126 \cdot 10^{-1}$	$9{,}745 \cdot 10^{-6}$	$-2{,}783 \cdot 10^{-11}$	$4{,}670 \cdot 10^{-17}$
Этан	3	Нет	—	$2{,}382 \cdot 10^{-6}$	$1{,}968 \cdot 10^{-12}$	$-1{,}512 \cdot 10^{-17}$

Окончание таблицы В.4

Компонент	Порядок	Отсекаемый отрезок	a_i	b_i	c_i	d_i
Пропан	1	Нет	—	$1{,}897 \cdot 10^{-6}$	—	—
Изобутан	1	Да	$-3{,}337 \cdot 10^{-5}$	$1{,}607 \cdot 10^{-6}$	—	—
н-Бутан	1	Нет	—	$1{,}607 \cdot 10^{-6}$	—	—
Азот	3	Нет	—	$3{,}155 \cdot 10^{-6}$	$4{,}919 \cdot 10^{-12}$	$-4{,}377 \cdot 10^{-17}$
Диоксид углерода	3	Да	$-7{,}541 \cdot 10^{-5}$	$2{,}775 \cdot 10^{-6}$	$-1{,}063 \cdot 10^{-12}$	$3{,}201 \cdot 10^{-17}$

В этом примере относительный коэффициент чувствительности K для компонента C_{6+}, определенного методом обратной продувки, оценен как 0,59.

Метод А: Используемые градуировочные характеристики будут такими же, как оптимальные, рассчитанные на этапе 1. На практике, если следуют методу А и используют другие градуировочные характеристики, то они должны быть получены по соответствующим ЭС. Остальные процедуры метода А выполняют так же, независимо от вида градуировочных характеристик, используемых на практике.

Никаких дополнительных вычислений не требуется, соответствующая информация получается на этапе 1.

Метод В: Применяется градуировочная характеристика первого порядка с нулевым свободным членом и рассчитывается дополнительная неопределенность, обусловленная использованием «не оптимальной» градуировочной характеристики.

Пример — Вычисление для диоксида углерода

- Оптимальная градуировочная функция, определенная по методу А, имеет вид

$$x_{CO_2} = -7{,}541 \cdot 10^{-5} + 2{,}775 \cdot 10^{-6} R_{CO_2} - 1{,}063 \cdot 10^{-12} R_{CO_2}^2 + 3{,}201 \cdot 10^{-17} R_{CO_2}^3 .$$

- Используя градуировку по одной точке (метод В), дифференцируют полином, описывающий оптимальную градуировочную характеристику, при этом получают

$$x'_{CO_2} = 2{,}775 \cdot 10^{-6} - 2{,}126 \cdot 10^{-12} R_{CO_2} + 9{,}603 \cdot 10^{-17} R_{CO_2}^2 .$$

- Отклик при подаче ГСО, содержащего диоксид углерода: $R_{CO_2} = 3814{,}345$ ***(среднее значение двух анализов). Таким образом:***

$$x'_{CO_2} = 2{,}775 \cdot 10^{-6} - 2{,}126 \cdot 10^{-12} \cdot 3814{,}345 + 9{,}603 \cdot 10^{-17} \cdot (3814{,}345)^2 = 2{,}7683 \cdot 10^{-6}.$$

- Коэффициент отклика для данного ГСО: $R_{f,\,wr,CO_2} = 0{,}01049/3814{,}345 = 2{,}7501 \cdot 10^{-6}$.

$$T_{CO_2} = x'_{wr,CO_2}(wr) - R_{f,\,wr,CO_2} = 2{,}7683 \cdot 10^{-6} - 2{,}7501 \cdot 10^{-6} = 1{,}8200 \cdot 10^{-8}.$$

- Диапазон измерений молярной доли диоксида углерода, в долях, взят для примера (в определенном месте, где был размещен конкретный газовый хроматограф):

$x_{L,\,wr,CO_2} = 0{,}005,$

$x_{U,\,wr,CO_2} = 0{,}020.$

Таким образом, $s_{wr,CO_2} = (x_{U,\,wr,CO_2} - x_{L,\,wr,CO_2})/4 = (0{,}020 - 0{,}005)/4 = 0{,}00375.$

- Дополнительное стандартное отклонение (используя метод В) составит:

$$s_{wrm,CO_2} = T_{CO_2} \cdot s_{wr,CO_2} = 1{,}8200 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}00375 = 6{,}825 \cdot 10^{-11}.$$

Для других компонентов в ЭС результаты вычислений приведены в таблице В.5.

Таблица В.5 — Результаты вычислений для других компонентов в ЭС

Компонент	T_i	$x_{L,\,wr,\,i}$	$x_{U,\,wr,\,i}$	$s_{B,\,i}$
Метан	$1{,}9790 \cdot 10^{-6}$	0,80	0,84	$1{,}9790 \cdot 10^{-8}$
Этан	$6{,}6905 \cdot 10^{-7}$	0,01	0,03	$3{,}3453 \cdot 10^{-9}$
Пропан	$3{,}4200 \cdot 10^{-9}$	0,002	0,006	$3{,}4200 \cdot 10^{-12}$
Изобутан	$6{,}2350 \cdot 10^{-8}$	0,0005	0,0006	$6{,}2350 \cdot 10^{-12}$
н-Бутан	$9{,}4900 \cdot 10^{-9}$	0,0006	0,001	$9{,}4900 \cdot 10^{-13}$
Азот	$-4{,}7614 \cdot 10^{-8}$	0,12	0,14	$-2{,}3807 \cdot 10^{-10}$
Диоксид углерода	$1{,}8200 \cdot 10^{-8}$	0,005	0,02	$6{,}8250 \cdot 10^{-11}$

Примечание — Приведенные в настоящей таблице стандартные отклонения также следует использовать на этапе 5.

Этап 3. (5.3)

Выполнялись два анализа, используя ГСО.

Этап 4. (5.4)

Для вычисления ненормализованных значений молярной доли компонентов в дальнейшем в расчет принимались средние значения откликов компонентов в пробе и ГСО.

Метод А

Для компонента (CO_2), определяемого методом прямых измерений, молярная доля по градуировочной характеристике составила:

$\hat{x}_{mc,\,CO_2} = 1{,}0478 \cdot 10^{-2}$.

$x^*_{mc,\,CO_2} = 0{,}01049/0{,}010495 \cdot 1{,}0478 \cdot 10^{-2} = 0{,}010473$ или 1,0473 % (молярная доля, выраженная в процентах).

Молярная доля определяемого методом косвенных измерений неопентана составила (нео-C_5H_{12}, определяемый по сравнительному компоненту C_3):

$\hat{x}_{mc,\,C_3H_8} = 1{,}8719 \cdot 10^{-3}$ % (молярная доля, выраженная в процентах),

$x^*_{rrf,\,нео\text{-}C_5H_{12}} = 0{,}007753$ % (молярная доля, выраженная в процентах).

Метод В

Для компонента (CO_2), определяемого методом прямых измерений, ненормализованная молярная доля составила:

$x^*_{mc,\,CO_2} = 1{,}04727 \cdot 10^{-2}$ или 1,0473 % (молярная доля, выраженная в процентах).

Молярная доля определяемого методом косвенных измерений неопентана составила (нео-C_5H_{12}, определяемый по сравнительному компоненту C_3):

$x^*_{rrf,\,нео\text{-}C_5H_{12}} = 7{,}7521 \cdot 10^{-5}$ или 0,007752 % (молярная доля, выраженная в процентах).

Таблица В.6 — Сравнение ненормализованных значений молярной доли компонентов пробы, определенных методами А и В

Компонент	x_i^*	
	Метод А	Метод В
Метан	0,82781	0,82769
Этан	0,020772	0,020774
Пропан	0,004329	0,004329
Изобутан	0,0006580	0,0006590
н-Бутан	0,0008451	0,0008451
Азот	0,13597	0,13599
Диоксид углерода	0,010473	0,010472
Неопентан	0,00007752	0,00007752
Изопентан	0,00020021	0,00020021
н-Пентан	0,00019406	0,00019406
C_{6+}	0,00062033	0,00062033

Этап 5 (5.5)

Для вычисления значений молярной доли компонентов использовали среднее значение откликов компонентов в пробе и ГСО перед последним этапом вычислений. Формулы (18) и (23) использовались для вычисления стандартных отклонений для метода В в тех случаях, когда $h_s = h_{wrm} = 2$.

Кроме того, предполагалось, что дополнительная неопределенность, обусловленная ГСО, незначительна.

Стандартные отклонения ненормализованных значений молярной доли компонентов, полученных по методам А и В, приведены в таблице В.7.

Таблица В.7 — Сравнение результатов вычисления стандартных отклонений ненормализованных значений молярной доли компонентов в пробе по методам А и В

Компонент	$s\,(x_i^*)$	
	Метод А	Метод В
Метан	0,000 5753	0,000 5157
Этан	0,000 03484	0,000 04199

Окончание таблицы В.7

Компонент	$s(x_i^*)$	
	Метод А	Метод В
Пропан	0,000 09337	0,000 9320
Изобутан	0,000 03332	0,000 02956
н-Бутан	0,000 03584	0,000 03544
Азот	0,000 1347	0,000 1100
Диоксид углерода	0,000 05176	0,000 04671
Неопентан	0,000 001 701	0,000 09320
Изопентан	0,000 004 319	0,000 09320
н-Пентан	0,000 004 188	0,000 09320
C_{6+}	0,00001372	0,000 09320

Этап 6 (5.6)

В этом примере другие компоненты отсутствуют, поэтому $x_{oc} = 0$. Нормализованные значения молярной доли компонентов приведены в таблице В.8.

Таблица В.8 — Сравнение нормализованных значений молярной доли компонентов в пробе, определенных по методам А и В

Компонент	x_i	
	Метод А	Метод В
Метан	0,826 19	0,826 16
Этан	0,020 732	0,020 735
Пропан	0,004 3202	0,004 3206
Изобутан	0,000 65671	0,000 65782
н-Бутан	0,000 84344	0,000 84352
Азот	0,135 71	0,135 74
Диоксид углерода	0,010 452	0,010 453
Неопентан	0,000 077 369	0,000 077 377
Изопентан	0,000 19982	0,000 19984
н-Пентан	0,000 19368	0,000 19370
C_{6+}	0,000 61912	0,000 61918

Этап 7 (5.7)

Стандартные отклонения нормализованных значений молярной доли компонентов, полученных по методам А и В, приведены в таблице В.9.

Таблица В.9 — Сравнение результатов вычисления стандартных отклонений нормализованных значений молярной доли компонентов в пробе по методам А и В

Компонент	x_i	
	Метод А	Метод В
Метан	0,0001804	0,000 2234
Этан	0,000 03627	0,000 04271
Пропан	0,000 09283	0,000 09266
Изобутан	0,000 03313	0,000 02949
н-Бутан	0,000 03574	0,000 03534
Азот	0,000 1410	0,000 1217
Диоксид углерода	0,000 05110	0,000 04651
Неопентан	0,000 001 698	0,000 09302
Изопентан	0,000 004 311	0,000 09301
н-Пентан	0,000 004 181	0,000 09301
C_{6+}	0,000 01369	0,000 09297

Этап 8 (5.8)

Число степеней свободы для различных компонентов может быть вычислено для двух методов по результатам этапа 1. В соответствии с числом степеней свободы определяют критическое значение t по таблице А.1 (приложение А). Это значение t затем умножается на стандартные отклонения нормализованного значения молярной доли компонента.

Таблица В.10 — Результаты вычисления неопределенности

Компонент			$U_{абс}(x_i)$		$U_{отн}(x_i)$, %	
	ν	t (Таблица А.1)	Метод А	Метод В	Метод А	Метод В
Метан	17	2,11	0,000 03807	0,000 4714	0,04608	0,05706
Этан	18	2,10	0,000 076 017	0,000 08969	0,3674	0,4325
Пропан	20	2,09	0,000 1940	0,000 1937	4,491	4,482
Изобутан	19	2,09	0,000 06925	0,000 06163	10,54	9,368
н-Бутан	20	2,09	0,000 07470	0,000 07387	8,856	8,757
Азот	18	2,10	0,000 2960	0,000 2656	0,2181	0,1883
Диоксид углерода	17	2,11	0,000 1087	0,000 09814	1,034	0,9389
Неопентан	20	2,09	0,000 003 549	0,000 1944	4,587	251,3
Изопентан	20	2,09	0,000 009 011	0,000 1944	4,510	97,27
н-Пентан	20	2,09	0,000 008 738	0,000 1944	4,512	100,4
C_{6+}	20	2,09	0,000 02862	0,000 1943	4,6229	31,38

Приложение С
(справочное)

Относительные коэффициенты чувствительности *К*

С.1 Относительные коэффициенты чувствительности для ПИД

Для ПИД относительные коэффициенты чувствительности вычисляют как отношение числа атомов углерода сравнительного компонента к числу атомов углерода компонента пробы. Значения относительных коэффициентов чувствительности для ПИД для сравнительных компонентов (пропана и *н*-бутана) приведены в таблице С.1.

Таблица С.1 — Относительные коэффициенты чувствительности

Компонент	Относительный коэффициент чувствительности	
	Пропан	*н*-Бутан
Пропан	1,000	1,333
Изобутан	0,750	1,000
н-Бутан	0,750	1,000
Пентаны	0,600	0,800
Гексаны	0,500	0,667
Гептаны	0,429	0,571
Октаны	0,375	0,500
Бензол	0,500	0,667
Циклогексан	0,500	0,667
Метилциклогексан	0,429	0,571
Толуол	0,429	0,571

Приведенные значения взяты из [5].

С.2 Типичные относительные коэффициенты чувствительности для ДТП

Для ДТП относительные коэффициенты чувствительности определены экспериментально и могут использоваться в качестве ориентировочных значений. Альтернативным методом получения относительных коэффициентов чувствительности для ДТП является, например, определение их путем (расширенного) анализа, используя ПИД и данные, приведенные в таблице С.1. Некоторые экспериментальные данные приведены в таблице С.2.

Таблица С.2 — Экспериментальные данные *К*

Компонент	*К* (относительно пропана)
Неопентан	0,75
Изопентан	0,73
н-Пентан	0,73

Приложение D
(обязательное)

Требования к метрологическим характеристикам определения компонентного состава природного газа

Таблица D.1 — Требования к номенклатуре, диапазонам значений молярной доли и расширенной неопределенности результатов измерений молярной доли определяемых компонентов природного газа

Наименование компонента	Диапазон значений молярной доли, %	Расширенная абсолютная неопределенность $U(x)$[1], %, при коэффициенте охвата $k = 2$
Метан	40 – 99,97	$-0{,}0187 \cdot x + 1{,}88$[2] $-0{,}0023 \cdot x + 0{,}29$[3]
Этан	0,001—15	$0{,}04 \cdot x + 0{,}00026$
Пропан	0,001—6,0	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
Изобутан	0,001—4,0	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
н-Бутан	0,001—4,0	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
Изопентан	0,001—2,0	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
н-Пентан	0,001—2,0	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
Неопентан	0,0005—0,05	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
Гексаны (C_{6+})	0,001—1,0	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
Гептаны (C_{7+})	0,001—0,25	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
Октаны (C_{8+})	0,001—0,05	$0{,}08 \cdot x + 0{,}00022$
Бензол	0,001—0,05	$0{,}08 \cdot x + 0{,}00022$
Толуол	0,001—0,05	$0{,}08 \cdot x + 0{,}00005$
Диоксид углерода	0,005—10,00	$0{,}06 \cdot x + 0{,}0012$
Гелий	0,001—0,5	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
Водород	0,001—0,5	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
Кислород + Аргон	0,005—2,0	$0{,}06 \cdot x + 0{,}0012$
Азот	0,005—15	$0{,}04 \cdot x + 0{,}0013$

[1] Расширенная абсолютная неопределенность $U(x)$ в процентах при коэффициенте охвата $k = 2$ соответствует границе абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.
[2] Формула применяется при определении молярной доли метана по разности.
[3] Формула применяется при измерении молярной доли метана впрямую.

Приложение Е
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица Е.1

Обозначение и наименование международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
ИСО 6974-1:2000 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа»	MOD	ГОСТ 31371.1—2008 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа»
ИСО 6976:1995 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава»	MOD	ГОСТ 31369—2008 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава»

Библиография

[1] ИСО 6142:2001[1)] Газовый анализ. Приготовление калибровочных газовых смесей. Гравиметрический метод (ISO 6142:2001) (Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Gravimetric method)

[2] ИСО 6143:2001[1)] Газовый анализ. Определение состава калибровочных газовых смесей. Сравнительные методы (ISO 6143:2001) (Gas analysis — Determination of the composition of calibration gas mixtures — Comparison methods)

[3] ИСО 14111:1997[1)] Природный газ. Руководящие указания по обеспечению прослеживаемости при анализах (ISO 14111:1997) (Natural gas — Guidelines to traceability in analysis)

[4] Massart D.L.,Vandenginste B.G.M., Deming S.N., Michotte Y. and Kaufman L., Chemometrics: A textbook, Elsevier, Amsterdam, 1988, (Volume 2), chapter 13, pp. 165—189.

[5] Kaiser R., Gas Phase Chromatography, part 3, Butterworths, London, 1963

[1)] *Переводы данных международных стандартов находятся в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.*

УДК 662.767:658.562:006.354 МКС 75.060 Б19

Ключевые слова: природный газ, компонентный состав, хроматографический метод анализа, оценка неопределенности, построение градуировочной характеристики

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 10.03.2009. Подписано в печать 22.04.2009. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,60. Тираж 288 экз. Зак. 291.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6

gost.e-ecolog.ru