
ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(EASC)

EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(EASC)



МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ 31371.2—
20__

(ISO 6974-1:2012(E))

Газ природный

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ С ОЦЕНКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Часть 2

Вычисление неопределенности

ISO 6974–2:2012(E)

Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty
by gas chromatography — Part 2: Uncertainty calculations
(MOD)

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его принятия

Минск

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации

201_

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Публичным акционерным обществом «Газпром» и Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева») на основе официального 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 № _____ «__» _____ 20__ 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
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова—Стандарт
Российская Федерация	RU	Росстандарт
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—2:2012 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Вычисление неопределенности» (ISO 6974—2:2012 «Natural gas —Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 2: Uncertainty calculations»). При этом разделы 1 – 5 и приложения А – С полностью идентичны, а дополнительные положения и приложения, 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 «____» _____ 20__ г. № _____ межгосударственный стандарт ГОСТ 31371.2—20____ введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с _____ 20__ г.

6 ВЗАМЕН ГОСТ 31371.2—2008

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»

© Стандартиформ, 20____

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

Введение.....	
1	Область применения
2	Нормативные ссылки
3	Термины и определения
4	Обозначения.....
4.1	Символы.....
4.2	Нижние индексы.....
5	Вычисление неопределенности.....
5.1	Общие положения.....
5.2	Принципы
5.3	Этап 9 — Вычисление стандартной неопределенности молярной доли.....
5.4	Этап 10 — Вычисление расширенной неопределенности молярной доли.....
Приложение А	(справочное) Вычисление неопределенности нормализованных значений молярной доли компонентов при определении содержания метана по разности.....
Приложение В	(обязательное) Неопределенность относительных коэффициентов чувствительности.....
Приложение С	(справочное) Альтернативный метод вычисления неопределенности неизвестного значения
Приложение D	(справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам
Библиография.....	

Введение

Комплекс межгосударственных стандартов ГОСТ 31371 описывает методы анализа природного газа, а также методы вычисления молярной доли компонентов и неопределенностей. Комплекс стандартов разработан для определения содержания H_2 , He, O_2 , N_2 , CO_2 и углеводородов - или как отдельных компонентов, или как группу, например общее число для углеводородов выше C_5 определено как C_{6+} . Эти методы применимы для ряда задач, например, градуировки с использованием газовых смесей, предоставления данных о составе природного газа и неопределенности, которые будут использоваться при расчете теплоты сгорания и других аддитивных физических свойств газа. Детальное рассмотрение этих задач представлено в части 3 и последующих частях ГОСТ 31371.

В ГОСТ 31371.1 приведены общие принципы вычисления молярной доли компонентов природного газа с использованием одного из методов газовой хроматографии, описанных в ГОСТ 31371.3 и последующих частях ГОСТ 31371. В ГОСТ 31371.1 также описаны все необходимые шаги при проведении анализа, включая определение структуры анализа, определение рабочего диапазона и аналитической процедуры.

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

ГОСТ 31371.3 и последующие части стандарта описывают различные методы газовой хроматографии. Эти методы охватывают как повседневную практику измерений в лабораторных условиях, так и проведение on-line-измерений. В справочном приложении А ГОСТ 31371.1 приведено сравнение характеристик аналитических методов, описанных в ГОСТ 31371.3 – ГОСТ 31371.6.

Предполагается, что ГОСТ 31371.2 будет использоваться в сочетании с ГОСТ 31371.1 и способами анализа, описанными, например, в ГОСТ 31371.3 или в последующих частях комплекса стандартов.

В ГОСТ 31371.1, 5.5, описан обычный подход к нормализации для вычисления нормализованного значения молярной доли из измеренных значений молярной доли. Когда внутренняя нормализация используется при многостадийных измерениях без использования бридж-компонентов, неопределенности вычисленных значений молярной

доли будут завышенными. Если требуется более точная оценка неопределенности, используют альтернативный подход к нормализации с применением обобщенного метода наименьших квадратов (МНК); это описано в ГОСТ 31371.1, приложение В. Другие альтернативные подходы используют для вычисления нормализованных значений молярной доли, включая метод определения содержания метана по разности (см. ГОСТ 31371.1, приложение С) и гармонизации данных [1]).

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

Газ природный ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОЦЕНКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Часть 2 Вычисление неопределенности

Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty
by gas chromatography method. Part 2. Uncertainty calculation

Дата введения – 20__ _____

1 Область применения

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 31371.1—20__ Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Общие указания и определение состава»

ГОСТ 31371.3—2008 (ИСО 6974–3:2000, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до C₈ с использованием двух насадочных колонок

ГОСТ 31371.4—2008 (ИСО 6974–4:2000, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. 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

ГОСТ 31371.5—2008 (ИСО 6974–5:2000, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. 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

ГОСТ 31371.6—2008 (ИСО 6974–6:2002, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 6. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 – C_8 с использованием трех капиллярных колонок

П р и м е ч а н и е — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории государства по соответствующему указателю стандартов, 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.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяются термины и определения, приведенные в ГОСТ 31371.1.

4 Обозначения

4.1 Символы

- b_z – параметры функции регрессии ($z = 0, 1, 2$ или 3);
- \bar{b}_z – средние параметры функции регрессии (по методу «нормализации среднего»);)

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

4.2 Нижние индексы

cal	– градуировочный (см. приложение А);
i	– i -й компонент;
ind	– компоненты или группы компонентов, анализируемые методом косвенных измерений;
j	– эталонный газ/смесь;
l	– число вводов пробы;
ос	– прочие компоненты;

- p, g – индексы, определяющие коэффициент регрессии;
 ref – сравнительный (компонент или давление);
 s – индекс, определяющий компонент;
 wms – рабочий эталон.

5 Вычисление неопределенности

5.1 Общие положения

Процедура подготовки газового хроматографа для проведения анализа природного газа включает этапы, графически представленные на следующих блок-схемах.

Этапы с 1 по 8 описаны в ГОСТ 31371.1. Настоящая часть стандарта описывает этапы 9 и 10.

5.2 Принципы

Неопределенности, относящиеся к молярной доле компонента, вычисляют в соответствии с ИСО/МЭК 98-3 [2].

Для анализа по типу 1 (см. ГОСТ 31371.1) вычисление неопределенности включает случайные и систематические неопределенности от трех основных источников: неопределенность аттестованных эталонных газовых смесей, неопределенность анализа и неопределенность процедуры обработки данных.

Для анализа по типу 2 (см. ГОСТ 31371.1) вычисление неопределенности включает оба случайных элемента и также систематические ошибки, вводимые предположением о линейном отклике детектора, систематические ошибки оценивают из результатов первоначальной оценки работоспособности.

В 5.3 описаны методы оценки неопределенностей нормализованных значений молярной доли, вычисленных из измеренных значений молярной доли с использованием метода внутренней нормализации. В приложении А приведен метод, который используют при определении содержания метана по разности (см. приложение С, ГОСТ 31371.1). В ГОСТ 31371.1 рекомендован обобщенный метод наименьших квадратов (МНК) для вычисления нормализованных значений молярной доли. Однако в некоторых случаях может быть приемлемым альтернативный подход к использованию обычного метода наименьших квадратов, вычисление неопределенности нормализованных значений молярной доли в этой ситуации описано в приложении С.

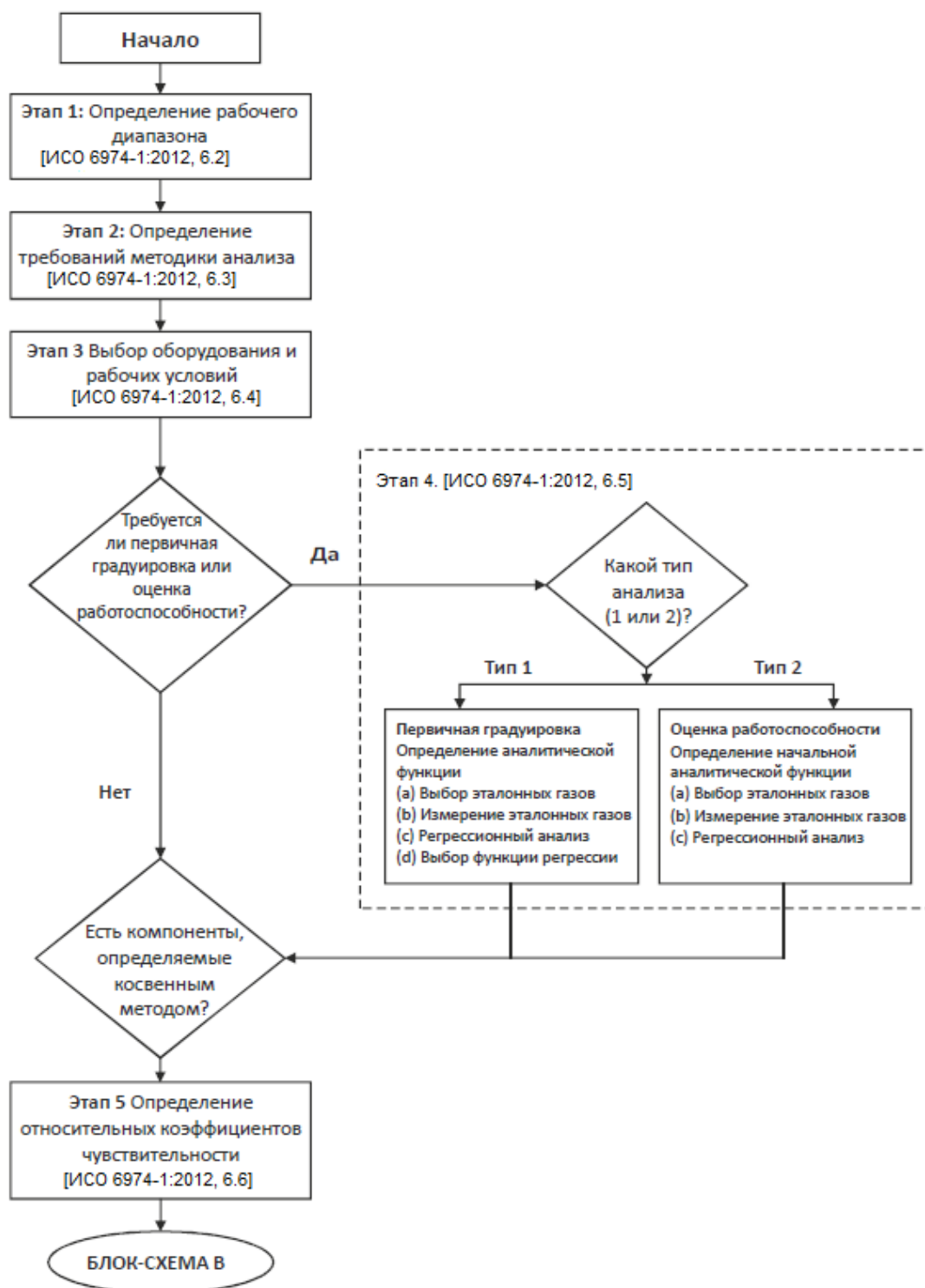


Рисунок 1 – Процедуры определения молярной доли и неопределенности —
этапы с 1 по 5

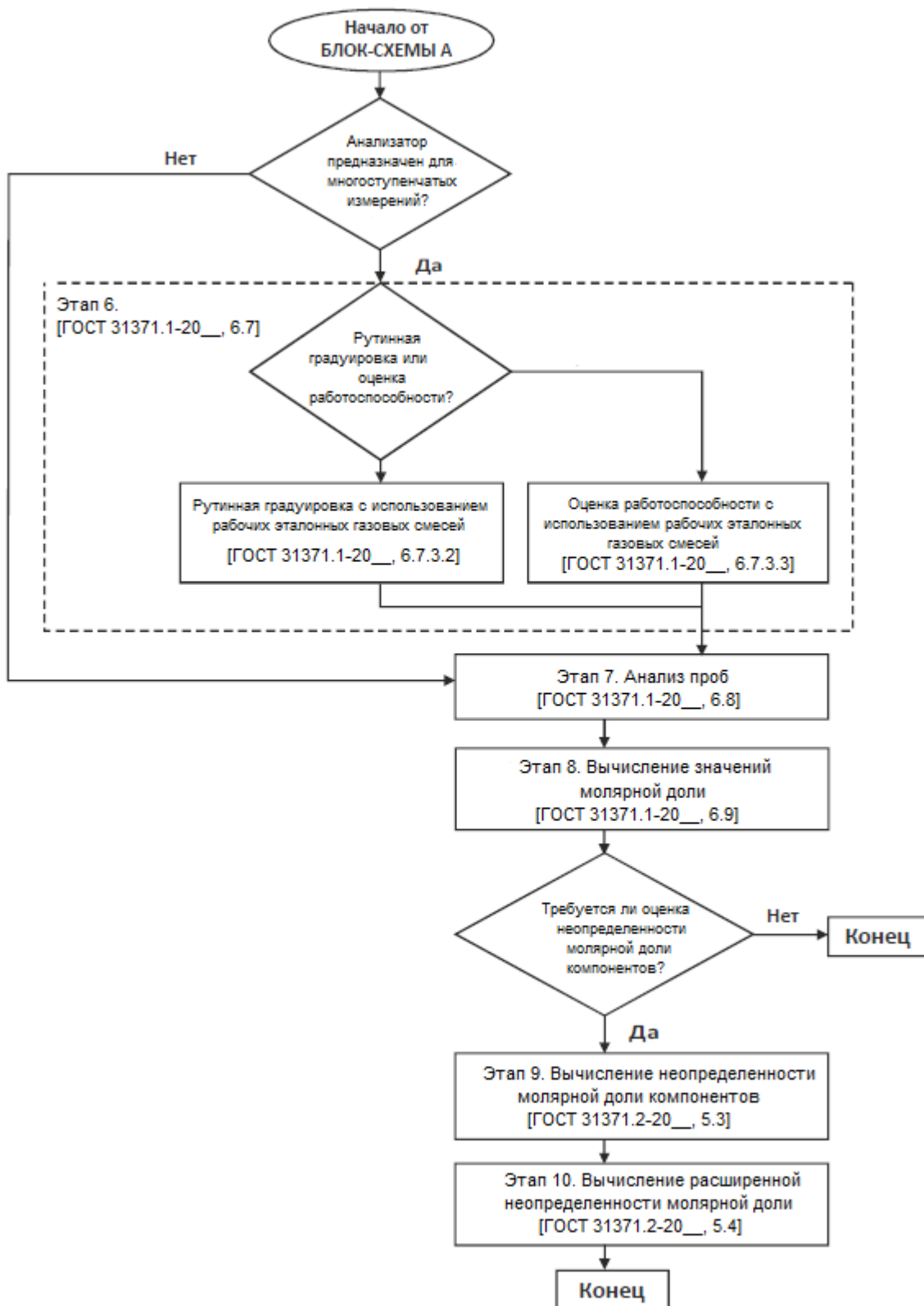


Рисунок 2 – Процедуры определения молярной доли и неопределенности — этапы с 6 по 10

5.3 Этап 9 – Вычисление неопределенности молярной доли

5.3.1 Выбор используемых формул

5.3.1.1 Общие положения

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

При выборе используемых формул следует учитывать ряд моментов.

а) При использовании метода «нормализации среднего» (см. 5.3.2) для каждого анализируемого объекта вычисляют:

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

б) При использовании метода «пошаговой нормализации» (см. 5.3.3), в свою очередь, для каждого компонента вычисляют:

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

5.3.1.2 Этап 1

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

Т а б л и ц а 1 - Выбор формулы для вычисления неопределенности измеренного значения молярной доли для компонентов, определенных методом прямых измерений

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

5.3.1.3 Этап 2

Вычисляют неопределенность измеренных значений молярной доли для любых дополнительных компонентов, определенных методом косвенных измерений, используя соответствующее формулы, выбранные из таблицы 2.

Т а б л и ц а 2 - Выбор формулы для вычисления неопределенности измеренного значения молярной доли для компонентов, определенных методом косвенных измерений

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

5.3.1.4 Этап 3

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

Т а б л и ц а 3 - Выбор формулы для вычисления неопределенности нормализованного значения молярной доли для всех компонентов

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

5.3.2. Вычисление неопределенности значений молярной доли компонента. Метод нормализации среднего

5.3.2.1 Общие положения

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

5.3.2.2 Неопределенность исходных измеренных значений молярной доли

Для анализов по типу 1 в соответствии с ГОСТ 31371.1 неопределенность измеренных значений молярной доли компонентов вычисляют, используя формулу (1)

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

Для анализов по типу 2 в соответствии с ГОСТ 31371.1 неопределенность измеренных значений молярной доли компонентов вычисляют, используя формулу (2)

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

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

П р и м е ч а н и е 1 – Этот подход соответствует F.2.4.5 приложения F ИСО/МЭК 98-3 [2].

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

Последнее слагаемое в формуле (3), $\overline{\delta_i^2}$, включают только, если среднее измеренное значение молярной доли остается неоткорректированным (см. 6.9.4 ГОСТ 31371.1).

$\overline{u^2[\delta(x_i^*)]}$ — средняя дисперсия поправки вне аналитического диапазона анализатора, а $u^2(\overline{\delta_i})$ — дисперсия среднего поправочного члена.

П р и м е ч а н и е 2 – Этот подход соответствует F.2.4.5 приложения F ИСО/МЭК 98-3 [2].

Используя формулу (4), вычисляют неопределенность измеренных значений молярной доли любых компонентов, определенных методом косвенных измерений, исходя из неопределенности измеренного значения молярной доли эталонного компонента, в соответствии с формулами (1) - (3).

$$u^2(x_{ind,i}^*) = (x_{ind,i}^*)^2 \left\{ \left[\frac{u(x_{ref}^*)}{x_{ref}^*} \right]^2 + \left[\frac{u(y_{ind,i})}{y_{ind,i}} \right]^2 + \left[\frac{u(y_{ref})}{y_{ref}} \right]^2 + \frac{\left[\frac{u(K_i)}{K_i} \right]^2}{n_i} \right\}. \quad (4)$$

5.3.2.3 Неопределенность нормализованного значения молярной доли

Неопределенность нормализованного значения молярной доли вычисляют по формуле (5)

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

5.3.2.4 Входные данные

а) $u(\bar{y}_i)$ оценивают по стандартным отклонениям s от n_i откликов на анализируемый образец, используя формулу (6)

$$u(\bar{y}_i) = \frac{s(y_{i,l})}{\sqrt{n_i}}. \quad (6)$$

Если используют методику многоступенчатых измерений с «бриджингом», то оценку $u(\bar{y}_i)$ для каждого соответствующего компонента с учетом СКО среднего из ряда n_i откликов вычисляют по формуле (8) ГОСТ 31371.1.

Использование среднего и СКО среднего в качестве оценок искомым статистических данных основано на предположении, что наблюдения откликов не коррелированы со временем. Использование очень большого числа повторяющихся измерений может сделать это предположение неоправданным, и поэтому этого следует избегать (см. ИСО/МЭК 98-3 [2], пункт 4.2.7).

б) $u(\bar{b}_{p,i}, \bar{b}_{q,i})$ оценивают для анализов по типу 1 в соответствии с ГОСТ 31371.1 как значения, $\frac{u(b_{p,i}, b_{q,i})}{\sqrt{n_i}}$, полученные при определении функции анализа с использованием метода обобщенных наименьших квадратов (МНК). Использование ГСО для построения градуировочной кривой во время анализа по типу 1 [см. ГОСТ 31371.1 формула (5)] скорее всего, приведет к дополнительной неопределенности. На этого необходимо обращать внимание.

в) $u^2(\bar{b}_{1,i})$ оценивают для анализа по типу 2 в соответствии с ГОСТ 31371.1 из неопределенностей среднего из ряда откликов на рабочий эталон совместно с неопределенностями молярной доли рабочего эталона, используя формулу (7)

$$u^2(\bar{b}_{1,i}) = \frac{\left\{ \left[\frac{u(y_{i,GCO})}{y_{i,GCO}} \right]^2 + \left[\frac{u(x_{i,GCO})}{x_{i,GCO}} \right]^2 \right\}}{n_i}. \quad (7)$$

д) Коэффициенты чувствительности для измеренного значения молярной доли по отношению к среднему отклику на анализируемую пробу $C_i(x_i^*, \bar{y}_i)$ вычисляют в соответствии с формулой (9) ГОСТ 31371.1

$$C_i(x_i^*, \bar{y}_i) = \frac{\partial x_i^*}{\partial y_i} = \sum_{p=0}^{p=3} [p \cdot \bar{b}_{p,i} (\bar{y}_i)^{p-1}]. \quad (8)$$

е) Коэффициенты чувствительности для измеренного значения молярной доли по

отношению к коэффициентам аналитической функции $C_i(x_i^*, \overline{b_{p,i}})$ вычисляют в соответствии с формулой (9) ГОСТ 31371.1

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

ф) Коэффициенты чувствительности для молярной доли по отношению к измеренным значениям молярной доли вычисляют в соответствии с формулой (11) ГОСТ 31371.1

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

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

$\sum_{i=1}^{n_i} x_i^*$

T — это так называемая «ненормализованная сумма»,

г) Коэффициенты чувствительности для молярной доли по отношению к значениям молярной доли «прочих компонентов» вычисляют в соответствии с формулой (11) ГОСТ 31371.1

$$C_i(x_i, x_{oc}) = \frac{\partial x_i}{\partial x_{oc}} = -\frac{x_i^*}{T}. \quad (11)$$

h) Значения $u(K_i)$ для пламенно-ионизационных детекторов (ПИД) и детекторов по теплопроводности (ДТП) приведены в приложении В.

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

5.3.3.1 Общие положения

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

5.3.3.2 Неопределенность исходных измеренных значений молярной доли

Для анализов по типу 1 в соответствии с ГОСТ 31371.1 неопределенность измеренных значений молярной доли вычисляют, используя формулу (12).

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

Для анализов по типу 2 в соответствии с ГОСТ 31371.1 неопределенность измеренных значений молярной доли вычисляют, используя формулу (13).

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

Для анализов по типу 2 в соответствии с ГОСТ 31371.1, если в измеренные значения молярной доли внесена поправка, учитывающая неопределенность от нелинейности откликов анализатора [см. ГОСТ 31371.1 (пункт 6.9.4)], то в формулу (13) вводят дополнительный член $\delta(x_i^*)$, учитывающий неопределенность коррекции, в этом случае используют формулу (14)

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

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

Используя формулу (15), вычисляют неопределенность измеренных значений молярной доли любых компонентов, определенных методом косвенных измерений, исходя из неопределенности измеренного значения молярной доли сравнительного компонента, в соответствии с формулами (12) - (14).

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

5.3.3.3 Неопределенность нормализованного значения молярной доли

Неопределенность нормализованного значения молярной доли вычисляют по формуле (16)

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

5.3.3.4 Дополнительные входные данные

а) $u(y_{i,l})$ оценивают по стандартным отклонениям s от l откликов при анализе пробы. Если используют метод многостадийных измерений с «бриджингом», оценку $u(y_{i,l})$ для каждого соответствующего компонента определяют, исходя из стандартного отклонения набора n_l откликов,

полученных в соответствии с формулой (12) ГОСТ 31371.1.

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

с) $u^2(b_{1,i,l})$ для анализа по типу 2 оценивают в соответствии с ГОСТ 31371.1, исходя из неопределенности средних значений откликов на ГСО с учетом неопределенности значений молярной доли компонентов в ГСО, используя формулу (17)

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

д) Коэффициенты чувствительности для измеренного значения молярной доли по отношению к отклику на анализируемую пробу $C_i(x_{i,l}^*, y_{i,l})$ вычисляют в соответствии с формулой (13) ГОСТ 31371.1

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

е) Коэффициенты чувствительности для измеренного значения молярной доли по отношению к коэффициентам аналитической функции $C_i(x_{i,l}^*, b_{p,i,l})$ вычисляют в соответствии с формулой (13) ГОСТ 31371.1

$$C_i(x_{i,l}^*, b_{p,i,l}) = \frac{\partial x_{i,l}^*}{\partial b_{p,i,l}} = (y_{i,l})^p. \quad (19)$$

ф) Коэффициенты чувствительности для значения молярной доли по отношению к измеренным значениям молярной доли вычисляют по формуле (20) в соответствии с формулой (11) ГОСТ 31371.1

$$C_i(x_{i,l}, x_{s,l}^*) = \frac{\partial x_{i,l}}{\partial x_{s,l}^*} = \frac{T_i - x_{i,l}^*}{T_l^2} (1 - x_{oc}) \quad (\text{если } i = s)$$

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

$\sum_{i=1}^{n_i} x_i^*$

T — это так называемая «ненормализованная сумма»,

г) Коэффициенты чувствительности для значения молярной доли по отношению к

значению молярной доли «прочих компонентов» (см. ГОСТ 31371.1, пункт 3.4,) вычисляют в соответствии с формулой (15) ГОСТ 31371.1

$$C_i(x_{i,l}, x_{oc}) = \frac{\partial x_{i,l}}{\partial x_{oc}} = -\frac{x_{i,l}^*}{T_i}. \quad (21)$$

5.4 Этап 10 - Вычисление расширенной неопределенности значения молярной доли

Расширенную неопределенность $U(x_i)$ нормализованных значений молярной доли компонентов вычисляют путем умножения $u(x_i)$ на соответствующий коэффициент охвата по формуле (22)

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

П р и м е ч а н и е – Обычно используют коэффициент охвата $k=2$, соответствующий доверительной вероятности 95 %.

Приложение А
(справочное)

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

А.1 Общие положения

В этом приложении приведена процедура вычисления неопределенности нормализованных значений молярной доли ГОСТ 31371.1, приложении С.

А.2 Вычисление неопределенности для метода определения метана по разности

Для всех компонентов, включая метан, стандартную неопределенность молярной доли x'_i вычисляют по формуле (А.1)

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

где $s^2(x'_i)$ - стандартное отклонение многократно измеренных обработанных значений молярной доли в точке x'_i ,

$u_{\text{град.}}^2(x'_i)$ - неопределенность градуировки в точке x'_i .

Для компонентов, отличных от метана, неопределенность градуировочной характеристики $u_{\text{град.}}^2(x'_i)$ определяют в соответствии с ГОСТ 31371.1 (пункт 6.5), (см. рисунок 1, этап 4)

Для метана неопределенность градуировочной характеристики вычисляют по формуле (А.2)

$$u_{\text{град.}}(x'_i) = \sqrt{\sum_{i=2}^{n_i} u_{\text{град.}}^2(x'_i)} \quad (\text{А.2})$$

Формула (А.1) применима к молярной доле, полученной в результате одного анализа.

Если молярные доли компонентов являются средними значениями из n_i -повторных измерений, то стандартную неопределенность вычисляют по формуле (А.3)

$$u(x'_i) = \sqrt{\frac{s^2(x'_i)}{n_i} + u_{\text{град.}}^2(x'_i)}. \quad (\text{А.3})$$

Приложение В
(обязательное)

**Неопределенности относительных коэффициентов
чувствительности**

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

Относительная стандартная неопределенность относительных коэффициентов чувствительности для ПИД, приведенных в таблице D.1 ГОСТ 31371.1, принимается равной 2% [3]. Альтернативные значения могут быть использованы, если они определены в процессе тщательно проверенных экспериментальных процедур.

Примечание - Метод определения относительных коэффициентов чувствительности для ПИД приведен в ГОСТ 31371.1, D.1.

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

Относительная стандартная неопределенность относительных коэффициентов чувствительности для ДТП, приведенных в таблице D.2 ГОСТ 31371.1, принимается равной 10 % [2]. Альтернативные значения могут быть использованы, если они определены в процессе тщательно проверенных экспериментальных процедур.

Примечание - Метод определения относительных коэффициентов чувствительности для ДТП приведен в ГОСТ 31371.1, D.2.

Приложение С (справочное)

Альтернативный метод вычисления неопределенности неизвестного значения

В этом приложении представлена методика [4], альтернативная обобщенному методу наименьших квадратов (см. ГОСТ 31371.1, пункт 6.5.5.). Она является наиболее простой для вычисления. Чтобы сохранить простоту этой альтернативной методики, она может быть применима в том случае, когда функции анализа и градуировки могут быть аппроксимированы в форме полинома первого порядка.

Рассмотрим набор данных точек (x_i, y_i) , образующих градуировочную кривую первого порядка, где x_i - молярная доля каждый эталона (ЭС) и y_i отклик прибора. Градуировочная функция первого порядка может быть представлена в виде формулы (С.1)

$$y_i = \beta x_i + \alpha, \quad (\text{С.1})$$

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

Альтернативный подход сокращает данные до набора точек, выраженных в отношении к центру распределения вероятностей (\bar{x}, \bar{y}) , где \bar{x} и \bar{y} — средние значения x и y . Градуировочная кривая теперь может быть выражена как (С.2)

$$(y_i - \bar{y}) = \gamma(x_i - \bar{x}), \quad (\text{С.2})$$

где γ - градиент градуировочной функции.

Рассмотрим измерение «неизвестного» эталона, вызывающее отклик прибора Y . Значение молярной доли неизвестного (\hat{x}) может быть выражено как линейная функция первого порядка (С.3)

$$\hat{x} = \frac{(Y - \bar{y})}{\gamma} + \bar{x}. \quad (\text{С.3})$$

П р и м е ч а н и е – Параметры аналитической функции в формуле (2) ГОСТ 31371.1, b_0 и b_1 связаны с параметрами в формуле (С.3) by $b_0 = \bar{x} - \bar{y}/\gamma$ и $b_1 = 1/\gamma$.

Ковариации $\text{cov}(\bar{y}, \bar{x})$ и $\text{cov}(\gamma, \bar{x})$ равны нулю. При применении методики ИСО/МЭК98-3 [2], неопределенность значения молярной доли, полученную по формуле (С.3), вычисляют по формуле (С.4)

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

Молярную долю \bar{x} вычисляют по формуле (С.5)

$$\bar{x} = \frac{1}{n_j} \sum_i x_i, \quad (\text{С.5})$$

Если неопределенности $u(x)$ не коррелированы, стандартную ошибку оцененного среднего вычисляют по формуле (С.6)

$$u(\bar{x})^2 = \frac{1}{n_j^2} \sum_i u(x_i)^2. \quad (\text{С.6})$$

Когда все неопределенности равны $u(x)$, после упрощения формулы (С.6) получают формулу (С.7)

$$u(\bar{x})^2 = \frac{u(x)^2}{n_j}. \quad \dots(\text{С.7})$$

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

$$u(\bar{y})^2 = \frac{u(y)^2}{n_l} \quad \dots(\text{С.8})$$

$$u(Y)^2 = \frac{u(y)^2}{n_l}, \quad \dots(\text{С.9})$$

где n_l - число измерений для каждого эталона.

Подставляя выражения (С.7), (С.8) и (С.9) в (С.4), получают формулу (С.10)

$$u(\hat{x})^2 = \frac{u(x)^2}{n_j} + \frac{u(y)^2}{\gamma^2} \left(\frac{1}{n_j} + \frac{1}{n_l} \right) + \frac{u(\gamma)^2}{\gamma^2} (\hat{x} - \bar{x})^2. \quad \dots (\text{С.10})$$

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

Приложение D

(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Т а б л и ц а D.1

Обозначение международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ИСО 6974-1:2012	MOD	ГОСТ 31371.1—20__ Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Общие указания и определение состава
ИСО 6974-3:2000	MOD	ГОСТ 31371.3—2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до C ₈ с использованием двух насадочных колонок
ИСО 6974-4:2000	MOD	ГОСТ 31371.4—2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. 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
ИСО 6974-5:2000	MOD	ГОСТ 31371.5—2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. 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
ИСО 6974-6:2002	MOD	ГОСТ 31371.6—2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 6. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C ₁ – C ₈ с использованием трех капиллярных колонок
ИСО/МЭК 98-3:2008	IDT	¹⁾

¹⁾ На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 54500.3-2011/Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008 «Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения»

Библиография

- [1] Vargha, G ., Milton, M., Cox, M. and Kamvissis, S ., Согласование парных градуировочных кривых для снижения корреляционных эффектов при анализе природного газа методом газовой хроматографии (Harmonisation of Coupled Calibration Curves to Reduce Correlated Effects in the Analysis of Natural gas by Gas Chromatography), J. Chromatogr. A.,2005, 1062, pp. 239-245
- [2] ИСО/МЭК 98-3:2008 Неопределенность измерений. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения (ГУМ: 1995)
(Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995))
- [3] Tong, H.Y. and Karasek, F.W. Факторы реакции пламенно-ионизационного детектора для сложных классов при количественном анализе сложных органических смесей (Flame Ionisation Detector Response Factors for Compound Classes in Quantitative Analysis of Complex Organic Mixtures, Anal.Chem., 1984, 56, 2124-2128)
- [4] Draper, N.R. and Smith, H., Прикладной регрессионный анализ (Applied Regression Analysis), 3rd edition, Wiley, New York, 1998

УДК 662.767:658.562:006.354

МКС 75.060
Б19

Ключевые слова: природный газ, компонентный состав, молярная доля, неопределенность, расширенная неопределенность

Председатель МТК 52

личная подпись

Д.В. Сверчков
инициалы, фамилия

Ответственный секретарь МТК 52

личная подпись

З.М. Юсупова
инициалы, фамилия

Руководитель разработки
Руководитель научно-исследовательского
отдела государственных эталонов в
области физико-химических измерений
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

личная подпись

Ю.А. Кустиков
инициалы, фамилия

Исполнители:

Руководитель сектора
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

личная подпись

Т.А. Попова
инициалы, фамилия

Ведущий инженер
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

личная подпись

Н.О. Пивоварова
инициалы, фамилия