



**МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ**

**ГОСТ XXXXX–
202_**
**(ISO 10723:
2012)**
(проект, RU)

ГАЗ ПРИРОДНЫЙ

Оценка эффективности аналитических систем

(ISO 10723:2012,

**Natural gas — Performance evaluation for analytical systems,
MOD)**

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения

Предисловие

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

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН ТК 052 «Природный и сжиженные газы» на основе официального перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

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

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от «__» _____ 202_ 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
Грузия	GE	Грузстандарт
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Институт стандартизации Молдовы
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Туркменистан	TM	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 10723:2012 «Газ природный. Оценка эффективности аналитических систем» (ISO 10723:2012 «Natural gas — Performance

evaluation for analytical systems», MOD), включая техническую поправку Cor.1:1998, путем:

- внесения в пункты 1.2 и 1.4 отдельных слов, которые выделены полужирным курсивом;
- замены в разделе 2 международных стандартов межгосударственными, а также включения в раздел 2 ряда межгосударственных стандартов, которые выделены полужирным курсивом;
- изменения в разделе 3 определений терминов, которые выделены полужирным курсивом;
- включения в раздел 3 двух терминов с соответствующими определениями, характеризующих показатели эффективности, которые выделены полужирным курсивом;
- замены в разделе 3 ссылок на международные стандарты межгосударственными, которые выделены полужирным курсивом;
- включения в пункт 6.6.4.1 ссылочного стандарта ГОСТ 34100.3.1, который выделен полужирным курсивом;
- замены в пунктах 6.4.2, 6.5.5, 6.6.1 и 6.6.3 ссылочных международных стандартов межгосударственными, которые выделены полужирным курсивом;
- изменения порядка нумерации ссылок в разделе 6, которые выделены полужирным курсивом;
- изменения в пункте 6.6.4.3 обозначения высшей теплоты сгорания в соответствии с ГОСТ 31369–2021, которое выделено полужирным курсивом;
- замены в пункте 6.6.4.3 с учетом требований ГОСТ 31369–2021 формулы (11), которая выделена полужирным курсивом;
- приведения в пункте 6.6.6 в общепринятый вид формулы (13), которая выделена полужирным курсивом;
- замены в приложении А ссылочных международных стандартов межгосударственными, которые выделены полужирным курсивом;
- включения в пункт А.4.3 ссылочного стандарта ГОСТ 34100.3.1, который выделен полужирным курсивом;
- изменения в заголовках таблиц А1 и А.2 обозначения размерности, которая выделена полужирным курсивом;
- приведения в общепринятый вид формулы (13) в приложении В, которая выделена полужирным курсивом;
- включения в приложение В дополнительной формулы (В.7), которая выделена полужирным курсивом;
- замены в приложении В ссылочного международного стандарта межгосударственным, который выделен полужирным курсивом;
- приведения в разделе «Библиография» порядка нумерации документов в соответствие с порядком ссылок в тексте стандарта.

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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

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

©Оформление, ФГБУ «РСТ», 202_



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.....
2	Нормативные ссылки.....
3	Термины и определения.....
4	Обозначения.....
5	Принцип.....
6	Общие положения.....
6.1	Аналитические требования.....
6.2	Типы функций отклика.....
6.3	Характеристики градуировочных газовых смесей.....
6.4	Рабочие эталоны (РЭ).....
6.5	Экспериментальный план.....
6.6	Процедуры вычисления.....
7	Интерпретация.....
7.1	Общие принципы.....
7.2	Спецификация заданной эффективности.....
7.3	Определение аналитического диапазона прибора.....
7.4	Критерии выбора предполагаемых составов.....
Приложение А	(справочное) Пример применения с использованием газовой хроматографии.....
Приложение В	(справочное) Объяснение подхода, используемого для тестирования прибора.....
Приложение ДА	(справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам.....
	Библиография.....

Введение

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

Оценка эффективности аналитических систем не распространяется на оборудование и/или методологию анализа, но описывает методики испытаний, которые могут быть применены к выбранной аналитической системе, включая метод, оборудование и отбор пробы.

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

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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ**ГАЗ ПРИРОДНЫЙ****Оценка эффективности аналитических систем**

Natural gas. Performance evaluation for analytical systems

Дата введения – 202_ – 00 – 00

1 Область применения

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

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

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

1.2 Настоящий стандарт устанавливает, что:

а) для вычислений согласно перечислению а) в 1.1 аналитические требования должны быть четко и однозначно определены в **отношении** допустимого диапазона неопределенности (погрешности) состава природного газа и при необходимости неопределенности (погрешности) физико-химических свойств, вычисленных на основе компонентного состава;

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

с) аналитические и градуировочные процедуры полностью регламентированы;

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

1.3 Настоящим стандартом предусмотрено, что если в результате оценки

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

- a) требования к аналитической системе;
- b) процедура измерения;
- c) выбор оборудования;
- d) выбор состава градуировочной газовой смеси;
- e) процедура вычисления;

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

1.4 Настоящий стандарт применяют к аналитическим системам, которые измеряют молярную долю индивидуального компонента. Для вычисления теплоты сгорания природного газа обычно используют компонентный состав, полученный газохроматографическим методом, включающий как минимум азот, диоксид углерода, индивидуальные углеводороды от C₁ до C₅ и **группу** всех углеводородов с числом атомов углерода шесть и выше. Это позволяет с приемлемой точностью вычислять величину теплоты сгорания и аналогичных свойств. Кроме того, с помощью специальных методов определения измеряют такие компоненты как H₂S, к которым также может быть применен данный оценочный подход.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие документы:

ГОСТ ISO Guide 31–2019 (ISO Guide 31:2015) Стандартные образцы. Содержание сертификатов, этикеток и сопроводительной документации

ГОСТ ISO Guide 34–2014 (ISO Guide 34:2009) Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов

ГОСТ ISO Guide 35–2015 (ISO Guide 35:2006) Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации)

ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 (ISO/IEC 17025:2017) Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

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

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

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

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

ГОСТ 34100.3.1–2017/ISO/IEC Guide 98–3:2008/ Suppl 1:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Дополнение 1. Трансформирование распределений с использованием метода Монте-Карло

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

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (www.easc.by) или по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на

текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины с соответствующими определениями:

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

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

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

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

[ГОСТ 34100.3/ISO/IEC Guide 98-3, пункт 2.2.3]

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

[ГОСТ 31371.1–2020, пункт 3.10]

Примечания

1 Приведенное определение основано на определении термина "аттестованный эталонный материал" в соответствии с **ГОСТ ISO Guide 35**. "Аттестованный эталонный материал" – это общий термин, термин "аттестованные эталонные газовые смеси" более подходит в данном случае.

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

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

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

5. В качестве аттестованных эталонных газовых смесей в соответствии с ГОСТ 8.578¹ следует использовать стандартные образцы утвержденного типа, обеспечивающие требуемую точность измерений при определении компонентного состава природного газа.

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

[ISO/IEC GUIDE 99:2007 [2], пункт 5.7]

Примечания

1 Рабочий эталон обычно градуируют аттестованной эталонной газовой смесью.

2 В серии стандартов ГОСТ 31371 рабочим эталоном является аттестованная газовая смесь, которую используют для выполнения рутинной градуировки или контроля качества природного газа.

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

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

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

¹ На ГСО оформляются паспорта. В Российской Федерации используют форму паспорта, приведенную в [1].

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

[ГОСТ 31371.1–2020, пункт 3.1]

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

Примечания

1 Функция отклика может быть выражена двумя различными способами – как функция градуировки или аналитическая функция, в зависимости от выбора зависимой и независимой переменных.

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

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

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

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

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

4 Обозначения

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

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

x – молярная доля определенного компонента;

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

y' – необработанный отклик прибора;

y – исправленный отклик прибора;

s – стандартное отклонение отклика;

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

F – функция градуировки;

G – аналитическая функция;

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

P – общая характеристика (физическое свойство);

p – давление;

u – стандартная неопределенность;

U – расширенная неопределенность;

k – коэффициент охвата;

Γ – оценка степени соответствия в методе наименьших квадратов;

δ – погрешность вычисленного значения.

5 Общие положения

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

- определения погрешностей и неопределенностей измерений компонентного состава и физико-химических свойств в заданном диапазоне для каждого определяемого компонента природного газа;

- определения диапазона для каждого определяемого компонента, в отношении которого неопределенность измерения компонентного состава и физико-химических свойств не превышает заданную норму.

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

П р и м е ч а н и е – Метод применяют также для установления наиболее подходящего состава градуировочной газовой смеси, для повседневного использования с прибором таким образом, чтобы погрешности и неопределенности были минимизированы в рабочем диапазоне значений.

Полная оценка погрешностей и неопределенностей, являющихся результатом использования прибора, может быть выполнена измерением бесконечной серии достаточно точных эталонных газовых смесей, составы которых лежат в пределах определяемого рабочего диапазона. Однако на практике это невозможно осуществить. Вместо этого принцип, используемый в настоящем стандарте, предполагает измерение небольшого количества достаточно точных эталонных газовых смесей и определение математического описания функции отклика для каждого определяемого компонента в предварительно заданном диапазоне его

молярной доли. Затем с помощью этих «истинных» функций отклика, а также функций отклика, реализованных в системе сбора и обработки данных прибора и справочных (паспортных) данных градуировочных газовых смесей, приданных прибору, может быть автономно смоделирована эффективность прибора. После этого, используя численные методы для определения контрольных показателей эффективности, присущих измерительной системе, может быть автономно смоделировано измерение большого числа газовых смесей.

Общая процедура определения характеристик эффективности прибора приведена ниже.

а) Указывают компоненты, которые необходимо определить с помощью прибора, и диапазоны для каждого компонента, по которым следует оценить прибор.

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

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

с) Устанавливают компонентный состав и неопределенность состава градуировочной газовой смеси, предназначенной для повседневной градуировки прибора.

д) Подбирают набор эталонных газовых смесей, состав которых охватывает все диапазоны значений молярной доли для всех определяемых согласно перечислению а) компонентов.

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

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

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

г) Вычисляют погрешности и неопределенности прибора для каждого компонента и свойства в заданном диапазоне составов, используя функции и

собранные данные (анализа) эталонов по перечислениям d), e) и f).

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

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

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

6 Общая процедура

6.1 Аналитические требования

6.1.1 Общие положения

Пользователи настоящего стандарта определяют, какие компоненты природного газа, измеряемые прибором, следует использовать в оценке эффективности. Их называют определяемыми компонентами. Следует также

определить диапазон содержания каждого определяемого компонента, для которого будет оцениваться функция отклика.

6.1.2 Измеряемые компоненты

Для измерительных систем установлены следующие основные определяемые в природном газе компоненты: азот, диоксид углерода, метан, этан, пропан, 2-метилпропан (изобутан), *n*-бутан, 2-метилбутан (изопентан) и *n*-пентан. Кроме того, в отдельных случаях в указанный перечень включают 2,2-диметилпропан (неопентан). Данный компонент, как правило, присутствует в природном газе в очень небольшом количестве и не определяется многими измерительными системами. В обычном хроматографическом методе высшие углеводороды часто определяются как единый псевдокомпонент C₆₊, в котором все углеводороды, содержащие шесть или более атомов углерода, включены в один измеряемый компонент. Такой компонент следует измерять приборным методом в качестве индивидуального хроматографического пика, который образуется при обратной продувке системы, когда все компоненты одновременно поступают из аналитической колонки на детектор. В других системах, где переключение клапана обратной продувки невозможно, более тяжелые углеводороды элюируют через колонки напрямую и компонент измеряется как сумма пиков индивидуальных компонентов. Однако система может быть настроена для измерения всех индивидуальных гексанов C₆ и единого псевдокомпонента C₇₊. Часто бывает, что сумма компонентов C₆₊ значительна и для того, чтобы минимизировать погрешности измерения, требуется более детальный анализ данного компонента. Этот принцип может быть применен для измерения системой псевдокомпонентов C₆₊, C₇₊, C₈₊, C₉₊ или даже C₁₀₊. При запуске в эксплуатацию прибора пользователи настоящего стандарта должны решить, какие из этих компонентов должны быть включены в оценку эффективности прибора, основываясь на количественной оценке молярной доли каждого из определяемых компонентов.

6.1.3 Диапазоны содержания компонента

После определения перечня измеряемых компонентов, которые будут включены в оценку, пользователь определяет для каждого из них, в каком диапазоне молярных долей предполагается использовать прибор. Такие диапазоны, как правило, должны быть шире, чем рабочий диапазон, в котором прибор будет использоваться в штатном режиме. Если данные, полученные в результате оценки эффективности, будут впоследствии использоваться для обновления функции

отклика, введенной в прибор, то весьма важно, чтобы диапазоны содержания компонентов, использованных в оценке, перекрывали рабочий диапазон определения. Если это условие не будет соблюдено, экстраполяция за пределы определенной функции отклика может привести к существенным погрешностям измерения.

6.2 Типы функций отклика

6.2.1 Описания принимаемых функций

Система сбора и обработки данных прибора включает зависимость между откликом и содержанием компонента в газе. Эта зависимость – принятая аналитическая функция прибора $x=G_{\text{принят}}(y)$. Для большинства приборов используют простую полиномиальную функцию первого порядка в виде $x=b_1 y$, где b_1 часто относится к коэффициенту отклика (RF) для этого компонента. В этом случае используется одна градуировочная газовая смесь и принимается функция отклика первого порядка, проходящая через начало координат. Кроме этого, в приборе есть возможность использовать функцию, описываемую полиномом высшего порядка или даже экспоненциальной или степенной зависимостью.

В отдельных случаях, особенно для примесных компонентов, отклик может быть вычислен относительно другого (сравнительного) компонента. У такого компонента функция отклика должна быть подобна функции отклика сравнительного компонента.

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

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

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

6.2.2 Выбор типов функций

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

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

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

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

где a_z – коэффициенты полинома, описывающего функцию градуировки.

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

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

где b_z – коэффициенты полинома, описывающего аналитическую функцию.

В обоих случаях:

y_i – значение отклика прибора на компонент i ;

x_i – молярная доля компонента i .

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

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

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

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

6.3 Характеристики градуировочных газовых смесей

6.3.1 Общие положения

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

П р и м е ч а н и е – Состав градуировочной газовой смеси может оказывать

существенное влияние на распределение систематической погрешности прибора. Аналогично неопределенности молярной доли каждого компонента в градуировочной газовой смеси могут внести существенный вклад в неопределенность результата измерения. Таким образом, следует тщательно подбирать состав градуировочной газовой смеси и неопределенность ее состава.

6.3.2 Состав и неопределенность

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

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

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

6.4 Рабочие эталоны (РЭ)

6.4.1 Определение

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

Рабочий эталон следует выбрать таким образом, чтобы он соответствовал аналитическому применению согласно 6.1. Однако невозможно на практике приготовить и отградуировать рабочие эталоны, содержащие все компоненты природного газа, учитывая сложность присутствующих в природном газе высших углеводородов и трудность приготовления высококачественных смесей, содержащих конденсирующиеся компоненты. В большинстве случаев в эталонные газовые смеси обычно включают следующие основные компоненты природного газа: азот, диоксид углерода, метан, этан, пропан, 2-метилпропан (изобутан) и *n*-бутан. Кроме них часто включают 2-метилбутан (изопентан), *n*-пентан и *n*-гексан в

качестве C₆₊ компонента. Если в аналитических требованиях определен 2,2-диметилпропан (неопентан), его также следует включить в состав рабочего эталона. Следует включать любой присутствующий в природном газе компонент, молярная доля которого превышает 0,01 %.

П р и м е ч а н и е – Рабочий эталон, используемый в данной процедуре оценки, также может применяться для определения аналитической функции прибора при вводе его в эксплуатацию или в других случаях, когда при первичной градуировке требуется определить, принята ли аналитическая функция системой сбора и обработки данных прибора.

6.4.2 Состав и неопределенности

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

Минимальное рекомендованное количество градуировочных точек для обеспечения достаточной степени свободы для несмещенной оценки функции отклика будет следующим:

- три – для полинома первого порядка;
- пять – для полинома второго порядка;
- семь – для полинома третьего порядка.

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

П р и м е ч а н и е – В зависимости от предполагаемого применения нижняя граница диапазона может быть близка к пределу обнаружения, в этом случае в смесь невозможно включить компонент с молярной долей ниже нижней границы определяемого диапазона.

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

После того как рабочие эталоны разработаны и приготовлены, следует определить их состав и неопределенность по методу сравнения в соответствии с ИСО 6143 [3]. В качестве источника прослеживаемости для данного шага сравнения необходимо использовать аттестованные эталонные газовые смеси (АГС) соответствующего метрологического качества. В случае применения как бинарных,

так и многокомпонентных смесей каждый рабочий эталон должен обладать суммарными неопределенностями, которые будут меньше по сравнению с ожидаемыми неопределенностями измерения при оценке аналитической системы.

П р и м е ч а н и е – Для гелия, пентанов и высших углеводородов, молярная доля которых обычно низка, нелинейность отклика вряд ли будет иметь существенное значение. Если они не содержатся в эталонных газовых смесях, предположение зависимости отклика от молярной доли первого порядка может быть проверено с помощью природных газов аттестованного состава, содержащих компоненты, перекрывающие диапазон молярных долей для соответствующего применения.

6.5 Экспериментальный план

6.5.1 Общие положения

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

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

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

- a) групповая градуировка;
- b) градуировка с компенсацией смещения.

Первый подход, в котором повторные измерения состава каждой газовой смеси выполняются последовательно, наиболее практичен, но имеет недостаток некомпенсированного смещения, присущего системе во время градуировки. Второй, в котором повторные измерения каждой газовой смеси выполняются отдельно и независимо, будет компенсировать присущее прибору смещение во время градуировки, но потребует значительно большего времени и пригоден больше для реализации в автоматизированной системе.

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

6.5.2 Групповая градуировка

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

$M_{1,1}, M_{1,2}, M_{1,3}, \dots, M_{1,n}$ (n – число повторных последовательных измерений газовой смеси M_1), затем

$M_{2,1}, M_{2,2}, M_{2,3}, \dots, M_{2,n}$ (n – число повторных последовательных измерений газовой смеси M_2), затем

.....

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

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

Значительное содержание остаточных веществ приводит к существенному смещению сигнала прибора между измерениями различных газовых смесей и,

следовательно, плохим параметрам степени соответствия при использовании обобщенной процедуры регрессии по методу наименьших квадратов. Для минимизирования значений параметра степени соответствия следует откорректировать смещение прибора путем коррекции реального объема пробы каждой эталонной газовой смеси во время ее ввода в соответствии с 6.5.4.

6.5.3 Градуировка с компенсацией смещения

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

Последовательность ввода проб следующая:

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

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

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

За первым повторением измерения состава эталонной газовой смеси 1 следует первое повторение измерения состава эталонной газовой смеси 2 и так далее. После завершения первого цикла повторных измерений всех p эталонных газовых смесей следует второй цикл повторных измерений состава, начиная с эталонной газовой смеси 1. Эта процедура продолжается по всему числу необходимых циклов повторных измерений.

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

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

потоков и продувки системы.

6.5.4 Корректировка смещения

Смещение отклика прибора вследствие изменения атмосферного давления (по причинам, описанным выше) может быть исправлено в ходе выполнения одной из двух экспериментальных процедур, описанных выше в соответствии с 6.5.2 или 6.5.3. В начале каждого повторного измерения каждой из рабочих эталонных газовых смесей измеряют и записывают атмосферное давление, что позволяет привести к опорному значению колебания объемов проб из-за изменения давления. Таким образом, данные будут более согласованными как внутри одной эталонной газовой смеси, так и между различными эталонными газовыми смесями. Хотя данный подход может использоваться для градуировки с компенсацией смещения в соответствии с 6.5.3, зачастую более целесообразно исправление откликов прибора, полученных при выполнении групповой градуировки, поскольку результат такого экспериментального подхода более чувствителен к отклонениям прибора.

П р и м е ч а н и е – В случае наличия достаточного времени и автоматизированной измерительной системы сочетание эксперимента по компенсации смещения с поправкой смещения на атмосферное давление приведет к наиболее точному и взаимосогласованному набору градуировочных данных.

6.5.5 Сопоставление градуировочных данных

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

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

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

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

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

П р и м е ч а н и е – В любом наборе градуировочных данных следует найти отдельные результаты, которые не совместимы с другими данными из этого набора. Их

расценивают как выбросы или промахи и исключают из набора данных согласно рекомендациям используемого теста на выбросы. Проверка данных является первой стадией идентификации такой проблемы, как расшифровка погрешности. Порядок, в котором выполняются проверки, также важен, поскольку могут возникнуть ложные результаты в случаях, когда система ввода пробы прибора перед регистрацией результатов новой исследуемой газовой смеси не продута от предыдущей газовой смеси. Более подробную информацию о статистических тестах на выбросы можно найти в ИСО 5725–1 [4], ИСО 5725–2 [5] и ИСО 5479 [6].

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

П р и м е ч а н и е – Оценка $u(y_{ij})$, использующая стандартное отклонение среднего значения, где $u(y_{ij}) = s(y_{ij})/\sqrt{n}$, скорее всего, занижает значение неопределенности, поскольку все измерения, вероятно, не были проведены в соответствующих условиях воспроизводимости.

6.6 Процедуры вычисления

6.6.1 Общие положения

Зависимость между молярной долей компонента и откликом прибора находят регрессионным анализом, применяя обобщенный метод наименьших квадратов в соответствии с ИСО 6143:2001 (пункт А.2) [3]. Эта процедура учитывает неопределенности независимых и зависимых переменных и позволяет вычислить общую неопределенность, включая вклады неопределенностей приготовления эталонных газовых смесей, отклика прибора и параметров функций отклика, полученных при проведении процедуры регрессионного анализа.

П р и м е ч а н и е – Рекомендации настоящего раздела относятся к использованию обобщенного метода наименьших квадратов для определения функций регрессии. При использовании метода наименьших квадратов для определения соответствующего порядка полинома следует использовать статистический тест, например, последовательный F -тест [7].

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

Для того чтобы определить контрольные точки эффективности в отношении измеренных погрешностей состава и свойств, а также неопределенностей этих

погрешностей, применяют истинную функцию градуировки вместе с используемой в приборе аналитической функцией в комбинации с эталонной градуировочной газовой смесью известного состава с установленной неопределенностью.

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

6.6.2 Регрессионный анализ

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

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

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

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

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

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

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

6.6.3 Проверка функций отклика

Поочередно берут каждый тип аналитической функции градуировки (полином первого, второго и затем третьего порядка) и строят набор обычных уравнений. Эти уравнения решают в соответствии с ИСО 6143 (пункт А.2) [3], в котором для каждого порядка определяют параметры b_z и a_z .

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

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

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

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

Функция является приемлемой, если параметр $\Gamma \leq 2$.

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

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

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

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

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

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

градуировочная точка даст ошибочно очень высокий вес. Следовательно, кривая отклика принудительно пройдет через нее, не учитывая другие градуировочные точки.

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

6.6.4 Погрешности

6.6.4.1 Общие положения

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

6.6.4.2 Содержание (молярная доля)

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

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

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

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

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

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

Следовательно, для *истинной* молярной доли $x_{i, \text{истин}}$ в измеренной пробе газа, применив градуировочную газовую смесь с содержанием i -го компонента $x_{i, \text{град}}$,

измеренная ненормализованная молярная доля будет $x_{i,изм}^*$.

После нормализации полученного состава для всех компонентов следует определить абсолютную погрешность измеренной молярной доли

$$x_{i,изм} = \frac{x_{i,изм}^*}{\sum_i x_{i,изм}^*}. \quad (9)$$

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

$$\delta x_{i,изм} = x_{i,изм} - x_{i,истин.} \quad (10)$$

Погрешности нормализованной молярной доли следует определять многократно в автономном режиме, применяя методы Монте-Карло, *реализованные в ГОСТ 34100.3.1*. Следует построить, по крайней мере, набор из 10000 гипотетических составов природного газа, где молярная доля каждого компонента в газе находится в пределах всего возможного диапазона, определенного в 6.1.3.

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

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

6.6.4.3 Характеристики (физические свойства)

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

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

Например, реальную высшую объемную теплоту сгорания H_V , МДж/м³ при стандартных температурах измерения и сгорания и стандартном давлении измерения в соответствии с *ГОСТ 31369* определяют по следующей формуле:

$$H_V = (H_V)_G(t_1, t_2, p_2) = \frac{(H_C)_G^0(t_1)}{V} = \frac{\sum_{i=1}^N \{x_i \cdot [(H_C)_G^0]_i(t_1)\} \times \frac{p_2}{R \cdot t_2}}{1 - \left(\frac{p_2}{p_0}\right) \cdot \left[\sum_{i=1}^N x_i \cdot S_i(t_2, p_0)\right]^2} \quad (11)$$

где t_1 – температура сгорания, К;

t_2 – температура измерения, К;

ГОСТ XXXXX-202_ (ISO 10723:2012)

p_2 – давление измерения, кПа;

p_0 – стандартное давление измерения равное 101,325 кПа;

$[(H_C)_G^0]_i(t_1)$ – идеальная высшая молярная теплота сгорания при температуре сгорания t_1 для i -го компонента в соответствии с таблицей 3 ГОСТ 31369–2021, кДж/моль;

V – молярный объем, м³/кмоль;

R – универсальная газовая постоянная ($R=8,3144626$ Дж/(моль·К));

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

Подставив $X_{i,истин}$ и $X_{i,изм}$ в правую часть этого уравнения, получим $Hv_{истин}$ и $Hv_{изм}$ соответственно. Тогда

$$\delta H_{V_{изм}} = H_{V_{изм}} - H_{V_{истин}} \quad (12)$$

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

6.6.4.4 Распределение погрешности

Для каждого из 10000 предполагаемых составов природного газа следует вычислить погрешности для каждого компонента и измеренных физических свойств, как указано выше. Полученное распределение погрешностей упорядочивают и проверяют по выбранному критерию измеряемой величины на минимальную, среднюю и максимальную погрешности значения компонента и физических свойств. Эти погрешности и есть контрольные точки эффективности прибора по измеряемому диапазону определяемых составов.

6.6.5 Неопределенности погрешностей

6.6.5.1 Общие положения

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

6.6.5.2 Содержание (молярная доля)

Оценку неопределенностей несмещенного измерения молярной доли $u(X_{i,изм})$ проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 31371.2. При этом выбор способа вычисления неопределенности (при анализе по типу 1 или 2) осуществляется пользователем в зависимости от аналитической задачи.

6.6.5.3 Характеристики (физические свойства)

Оценку неопределенностей несмещенного измерения физических свойств $u(P)$,

вычисленных по составу и являющихся производными $u(x_{i,uzm})$ и других источников неопределенности, проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 31369.

Вычисление других физических свойств по составу может быть выполнено другими методами, выходящими за рамки ГОСТ 31369, при условии, что эти свойства вычисляют по согласованной или утвержденной методике и неопределенности этих свойств оценивают в соответствии с требованиями ГОСТ 34100.3.

6.6.6 Оценка эффективности прибора

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

В приложении В приведено обоснование подхода, принятого в соответствии с ГОСТ 34100.3–2017/ISO/IEC Guide 98–3:2008.

Вычисляют среднее значение погрешности молярной доли и свойств в соответствии с формулой:

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

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

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

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

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

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

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

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

7 Интерпретация

7.1 Общие принципы

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

Эта информация может использоваться одним из двух способов:

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

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

7.2 Спецификация заданной эффективности

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

$$|\overline{\delta P}| + U_c(\overline{\delta P}) \leq \text{МДП} \quad (16)$$

и

$$|\overline{\delta P}| \leq \text{МДСП}. \quad (17)$$

7.3 Определение аналитического диапазона прибора

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

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

с) Повторяют шаги по перечислениям а) и б) до тех пор, пока выбранный диапазон для каждого компонента не будет соответствовать удовлетворительному значению эффективности прибора.

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

7.4 Критерии выбора предполагаемых составов

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

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

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

Приложение А (справочное)

Пример применения с использованием газовой хроматографии

А.1 Аналитические требования

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

Рабочие требования

Высшая теплота сгорания, вычисленная для реального газа при стандартных условиях $25\text{ }^\circ\text{C}$ (сгорание) и $20\text{ }^\circ\text{C}$, 1,01325 бар (измерение). Для вычисления высшей теплоты сгорания компоненту C_{6+} присваивают свойства *n*-гексана.

Максимально допустимая погрешность МДП составляет $0,1\text{ МДж/м}^3$.

П р и м е ч а н и е – МДП применима к любому составу в определяемом аналитическом диапазоне прибора. Соответствие норме МДП оценивается для доверительной вероятности 95% при коэффициенте охвата $k=2$.

Максимально допустимая систематическая погрешность МДСП составляет $0,025\text{ МДж/м}^3$.

П р и м е ч а н и е – МДСП применима только к ожидаемому составу при нормальной работе прибора.

Аналитический диапазон прибора, % мол.

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

П р и м е ч а н и я

1 Спецификация, приведенная выше в качестве примера, не предназначена и не целесообразна для всеобщего применения. Предполагается, что пользователи настоящего стандарта оценят соответствующий уровень эффективности для своих конкретных требований.

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

A.2 Описание метода

Аналитический метод предназначен для измерения азота, диоксида углерода, метана, этана, пропана, двух бутанов, трех пентанов и всех C₆₊ в природном газе. Метод предназначен для определения состава газового потока, азот измеряется совместно с кислородом.

В методе используется газохроматографическое измерение с использованием детектора по теплопроводности и гелия в качестве газа-носителя. Для разделения пропана и высших углеводородов используется колонка,

разделяющая компоненты согласно температурам их кипения. Переключающий вентиль отсекает легкие компоненты: азот, диоксид углерода, метан и этан на колонку с пористым полимером, где они анализируются в конце цикла измерения. Колонка, разделяющая компоненты согласно их температурам кипения, состоит из двух частей, причем короткая часть (предварительная колонка) используется для быстрой обратной продувки компонентов C₆₊ на детектор.

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

Компонентный состав градуировочной газовой смеси, % мол.

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

П р и м е ч а н и е – Компонентный состав и расширенная неопределенность приведены в паспорте градуировочной газовой смеси, выданном лабораторией, аккредитованной согласно требованиям *ГОСТ ISO/IEC 17025*. Стандартную неопределенность вычисляют по расширенной неопределенности с использованием коэффициента охвата $k=2$, который указан в паспорте градуировочной газовой смеси.

А.3 Рабочие эталоны

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

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

А.4 Вычисления

А.4.1 Регрессионный анализ

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

А.4.2 Проверка и выбор функций анализа и градуировки

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

А.4.3 Погрешности теплоты сгорания и их неопределенности

Набор данных 10000 предполагаемых составов природного газа разработан с использованием метода Монте-Карло, *реализованном в ГОСТ 34100.3.1*, где каждый компонент находится в пределах определяемого аналитического диапазона по А.1. Некоторая выборка предполагаемых составов приведена в таблице А.7. Для каждого предполагаемого состава определены погрешности молярной доли каждого компонента и вычисляемого свойства. Определяемые требуемые значения погрешностей теплоты сгорания и неопределенностей погрешностей высшей теплоты сгорания вычисляются по аналитическим требованиям, указанным в А.1; это можно проиллюстрировать, используя расширенные неопределенности, приведенные в таблице А.8.

А.4.4 Значение погрешности высшей теплоты сгорания и ее неопределенность

Среднее значение погрешности высшей теплоты сгорания определяют по значению погрешностей, то есть по формуле

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

Дисперсию для среднего значения погрешности высшей теплоты сгорания определяют по формуле

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

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

А.5 Интерпретация результатов

А.5.1 Заданные характеристики эффективности

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

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

Эффективность соответствует заданной МДП – 0,1 МДж/м³.

$$\text{МДСП} = |\overline{\delta_{в.т.с.}}| = 0,00005 \text{ МДж/м}^3. \quad (\text{A.4})$$

Эффективность соответствует заданной МДСП – 0,025 МДж/м³.

А.5.2 Определение аналитического диапазона прибора

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

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

Таблица А.1 – Компонентный состав рабочих эталонных газовых смесей, % мол.

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

Таблица А.2 – Стандартная неопределенность компонентного состава рабочих эталонных газовых смесей, % мол.

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

Окончание таблицы А.2

Изопентан	0,0024	0,0030	0,0019	0,0030	0,0006	0,0008	0,0018
n-Пентан	0,0052	0,0039	0,0020	0,0006	0,0042	0,0009	0,0015
n-Гексан	0,0057	0,0046	0,0018	0,0024	0,0034	0,0007	0,0009

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

	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 3	Измерение 4	Измерение 5	Измерение 6
Азот						
401	674952	670100	678244	662136	659400	656324
402	5979290	5975530	5968710	5959440	5939690	5938540
403	14919700	14911100	14918400	14916200	14905900	14905300
404	26515100	26528700	26495000	26535700	26482400	26463900
405	37950400	38013900	37993800	37971100	38019100	37970800
406	52667900	52667100	52668700	52704300	52642400	52671700
407	69976000	69963500	69954700	69923000	69919100	69917200
Диоксид углерода						
401	369630	357800	360700	361980	361660	362730
402	10374900	10378700	10371500	10367700	10363600	10373700
403	55707000	55703300	55766200	55773800	55741900	55763900
404	20851500	20848900	20835800	20878900	20848500	20853600
405	3561460	3576990	3570910	3565540	3571060	3563420
406	42352500	42351200	42352300	а	42338800	42348500
407	31596900	31590600	31602300	31596100	31597900	31602000
Метан						
401	465737000	465398000	465395000	465731000	465908000	465617000
402	439578000	439264000	439248000	439469000	438906000	439400000
403	358893000	359013000	359462000	359320000	359150000	359600000
404	410119000	410530000	410044000	410576000	410405000	410494000
405	384730000	385486000	385164000	385261000	385469000	384975000

Продолжение таблицы А.3

406	339398000	339473000	339401000	339729000	339289000	339479000
407	312414000	312471000	312480000	312470000	312440000	312396000
Этан						
401	879870	874690	877570	875780	876150	875200
402	19774100	19775000	19779000	19767600	19759500	19769100
403	63586500	63599900	63660500	63667900	63627000	63649700
404	7998280	7999530	7987460	8007490	7994990	7994730
405	86263800	86493800	86446400	86327900	86523200	86341600
406	40079000	40083700	40084100	40110200	40073100	40096400
407	110611000	110602000	110640000	110622000	110621000	110647000
Пропан						
401	556632	545264	549936	553376	550264	550048
402	16141700	16150000	16149600	16139100	16132100	16142100
403	62638800	62659700	62710500	62721700	62684600	62712400
404	48192200	48194500	48164100	48252700	48195800	48193200
405	5304290	5318460	5313120	5309400	5320760	5311400
406	84330600	84338300	84345300	84413600	84314800	84305700
407	31748000	31747200	31751700	31741600	31743100	31747500
Изобутан						
401	4960830	4953590	4955070	4961540	4959560	4956780
402	1837150	1835020	1834850	1834500	1835780	1837620
403	7935690	7938390	7938040	7943280	7943730	7944150
404	97416	98384	98152	96952	97496	96952
405	599488	602240	600152	595984	598000	601688
406	10705500	10703900	10709600	10750000	10737800	10710600
407	14512400	14511200	14516500	14506300	14510600	14511400
н-Бутан						
401	142576	139520	139672	144648	142408	142040
402	633824	630312	629696	628344	633088	630936

Продолжение таблицы А.3

403	1849800	1853840	1852580	1850850	1856780	1854380
404	4990840	4987510	4985240	4993070	4994470	4991550
405	8093580	8112930	8105380	8088940	8113500	8103280
406	15045100	15043200	15050500	15033000	15016900	15062400
407	11362200	11363300	11366900	11357400	11363000	11362700
Неопентан						
401	2010200	2011950	2015980	2017630	2015940	2015460
402	1348430	1346980	1343940	1343570	1345900	1343720
403	627624	630424	624824	624360	630400	629016
404	4757860	4760430	4759850	4762960	4762610	4755490
405	2894480	2899460	2897850	2887990	2899340	2896540
406	55784	52016	56096	54920	58824	54776
407	3853270	3851560	3853660	3850050	3848490	3851260
Изопентан						
401	1366070	1363780	1362080	1373540	1365270	1360830
402	3840160	3843790	3839900	3841500	3844490	3837380
403	2892860	2897410	2899990	2902030	2906300	2901380
404	а	4824380	4824140	4826060	4824240	4822820
405	76200	77456	78288	75400	75992	76000
406	693416	691672	692328	691208	686456	689288
407	2056740	2062240	2058390	2054710	2057180	2061200
н-Пентан						
401	2937110	2929700	2929880	2935270	2941930	2931510
402	3947460	3950370	3945440	3949300	3954560	3950380
403	2102140	2110060	2111660	2110980	2117560	2105930
404	107768	101776	105336	101320	99512	105312
405	4840860	4857220	4855860	4846340	4864450	4849240
406	705992	708224	707752	703384	701320	701432
407	1416060	1423100	1418580	1413400	1417500	1421620

Окончание таблицы А.3

н-Гексан						
401	5379880	5393470	5375730	5391140	5393500	5386210
402	4385630	4387340	4376720	4383220	4384430	4378080
403	1568640	1571010	1566890	1576000	1569730	1574070
404	2353440	2353700	2349130	2354490	2350710	2350590
405	3325880	3330810	3333180	3330400	3337610	3325500
406	83648	80296	80052	76984	75960	83012
407	762788	764712	763592	764304	765332	760548
а Удаленный выброс						

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

Функция	Параметр				
	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
Азот - аналитическая функция					
линейная	2,11	$-1,479 \cdot 10^{-2}$	$1,704 \cdot 10^{-7}$	-	-
квадратическая	1,40	$-1,057 \cdot 10^{-2}$	$1,683 \cdot 10^{-7}$	$3,974 \cdot 10^{-17}$	
кубическая	1,25	$-7,215 \cdot 10^{-3}$	$1,660 \cdot 10^{-7}$	$1,466 \cdot 10^{-16}$	$-1,101 \cdot 10^{-24}$
Азот - градуировочная функция					
линейная	2,11	$8,684 \cdot 10^4$	$5,870 \cdot 10^6$	-	-
квадратическая	1,41	$6,337 \cdot 10^4$	$5,939 \cdot 10^6$	$-7,881 \cdot 10^3$	
кубическая	1,23	$4,368 \cdot 10^4$	$6,023 \cdot 10^6$	$-3,019 \cdot 10^4$	$1,340 \cdot 10^3$
Диоксид углерода - аналитическая функция					
линейная	1,71	$-5,696 \cdot 10^{-3}$	$1,429 \cdot 10^{-7}$	-	-
квадратическая	1,33	$-7,543 \cdot 10^{-3}$	$1,435 \cdot 10^{-7}$	$-1,488 \cdot 10^{-17}$	-
кубическая	1,15	$-8,778 \cdot 10^{-3}$	$1,441 \cdot 10^{-7}$	$-5,424 \cdot 10^{-17}$	$5,454 \cdot 10^{-25}$
Диоксид углерода - градуировочная функция					
	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3

Продолжение таблицы А.4

Линейная	1,71	$3,985 \cdot 10^4$	$6,998 \cdot 10^6$	-	-
квадратическая	1,33	$5,262 \cdot 10^4$	$6,967 \cdot 10^6$	$5,123 \cdot 10^3$	-
кубическая	1,15	$6,069 \cdot 10^4$	$6,939 \cdot 10^6$	$1,813 \cdot 10^4$	$-1,270 \cdot 10^3$
Метан - аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	1,63	-6,999	$2,263 \cdot 10^{-7}$	-	-
квадратическая	0,62	-3,903	$2,099 \cdot 10^{-7}$	$2,119 \cdot 10^{-17}$	-
кубическая	0,38	$-1,766 \cdot 10$	$3,188 \cdot 10^{-7}$	$-2,628 \cdot 10^{-16}$	$2,442 \cdot 10^{-25}$
Метан - градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	1,63	$3,092 \cdot 10^7$	$4,419 \cdot 10^6$	-	-
квадратическая	0,61	$1,931 \cdot 10^7$	$4,715 \cdot 10^6$	$-1,839 \cdot 10^3$	-
кубическая	0,39	$6,560 \cdot 10^7$	$2,951 \cdot 10^6$	$2,027 \cdot 10^4$	$-9,115 \cdot 10$
Этан - аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	2,68	$-6,944 \cdot 10^{-3}$	$1,272 \cdot 10^{-7}$	-	-
квадратическая	0,51	$-2,125 \cdot 10^{-3}$	$1,256 \cdot 10^{-7}$	$2,040 \cdot 10^{-17}$	-
кубическая	0,35	$-2,877 \cdot 10^{-3}$	$1,261 \cdot 10^{-7}$	$4,253 \cdot 10^{-18}$	$1,188 \cdot 10^{-25}$
Этан - градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	2,68	$5,456 \cdot 10^4$	$7,859 \cdot 10^6$	-	-
квадратическая	0,50	$1,712 \cdot 10^4$	$7,959 \cdot 10^6$	$-9,880 \cdot 10^3$	
кубическая	0,36	$2,262 \cdot 10^4$	$7,934 \cdot 10^6$	$-2,683 \cdot 10^3$	$-4,120 \cdot 10^2$
Пропан - аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,81	$-3,082 \cdot 10^{-4}$	$9,387 \cdot 10^{-8}$	-	-
квадратическая	0,77	$-3,582 \cdot 10^{-4}$	$9,390 \cdot 10^{-8}$	$-5,963 \cdot 10^{-19}$	-
кубическая	0,93	$-7,580 \cdot 10^{-4}$	$9,425 \cdot 10^{-8}$	$-1,893 \cdot 10^{-17}$	$1,861 \cdot 10^{-25}$
Пропан - градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3

Продолжение таблицы А.4

Линейная	0,81	$3,284 \cdot 10^3$	$1,065 \cdot 10^7$	-	-
квадратическая	0,77	$3,818 \cdot 10^3$	$1,065 \cdot 10^7$	$7,252 \cdot 10^2$	
кубическая	0,93	$8,056 \cdot 10^3$	$1,061 \cdot 10^7$	$2,291 \cdot 10^4$	$-2,399 \cdot 10^3$
Изобутан - аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	1,56	$-9,323 \cdot 10^{-3}$	$8,250 \cdot 10^{-8}$	-	-
квадратическая	1,37	$-1,016 \cdot 10^{-3}$	$8,292 \cdot 10^{-8}$	$-4,405 \cdot 10^{-17}$	-
кубическая	0,85	$-1,203 \cdot 10^{-3}$	$8,412 \cdot 10^{-8}$	$-3,838 \cdot 10^{-16}$	$1,910 \cdot 10^{-23}$
Изобутан - градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	1,56	$1,130 \cdot 10^4$	$1,212 \cdot 10^7$	-	-
квадратическая	1,37	$1,227 \cdot 10^4$	$1,206 \cdot 10^7$	$7,994 \cdot 10^4$	-
кубическая	0,84	$1,436 \cdot 10^4$	$1,188 \cdot 10^7$	$6,813 \cdot 10^5$	$-4,105 \cdot 10^5$
<i>n</i> -Бутан - аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,49	$1,718 \cdot 10^{-3}$	$7,854 \cdot 10^{-8}$	-	-
квадратическая	0,49	$1,704 \cdot 10^{-3}$	$7,857 \cdot 10^{-8}$	$-3,381 \cdot 10^{-18}$	-
кубическая	0,49	$1,698 \cdot 10^{-3}$	$7,860 \cdot 10^{-8}$	$-1,039 \cdot 10^{-17}$	$3,590 \cdot 10^{-25}$
<i>n</i> -Бутан - градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	0,49	$-2,187 \cdot 10^4$	$1,273 \cdot 10^7$	-	-
квадратическая	0,49	$-2,169 \cdot 10^4$	$1,273 \cdot 10^7$	$6,984 \cdot 10^3$	-
кубическая	0,49	$-2,160 \cdot 10^4$	$1,272 \cdot 10^7$	$2,162 \cdot 10^4$	$-9,521 \cdot 10^3$
Неопентан - аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,43	$6,610 \cdot 10^{-4}$	$7,486 \cdot 10^{-8}$	-	-
квадратическая	0,30	$5,556 \cdot 10^{-4}$	$7,559 \cdot 10^{-8}$	$-2,239 \cdot 10^{-16}$	-
кубическая	0,35	$5,026 \cdot 10^{-4}$	$7,624 \cdot 10^{-8}$	$-7,111 \cdot 10^{-16}$	$7,978 \cdot 10^{-23}$
Неопентан - градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3

Продолжение таблицы А.4

Линейная	0,43	$-8,839 \cdot 10^3$	$1,336 \cdot 10^7$	-	-
квадратическая	0,30	$-7,329 \cdot 10^3$	$1,323 \cdot 10^7$	$5,398 \cdot 10^5$	-
кубическая	0,35	$-6,562 \cdot 10^3$	$1,311 \cdot 10^7$	$1,706 \cdot 10^6$	$-2,553 \cdot 10^6$
Изопентан - аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,49	$-3,565 \cdot 10^{-4}$	$7,241 \cdot 10^{-8}$	-	-
квадратическая	0,36	$-4,818 \cdot 10^{-4}$	$7,281 \cdot 10^{-8}$	$-1,075 \cdot 10^{-16}$	-
кубическая	0,22	$-6,514 \cdot 10^{-4}$	$7,379 \cdot 10^{-8}$	$-7,785 \cdot 10^{-16}$	$1,043 \cdot 10^{-22}$
Изопентан - градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	0,49	$4,780 \cdot 10^3$	$1,382 \cdot 10^7$	-	-
квадратическая	0,36	$6,639 \cdot 10^3$	$1,373 \cdot 10^7$	$2,857 \cdot 10^5$	-
кубическая	0,22	$8,861 \cdot 10^3$	$1,355 \cdot 10^7$	$2,035 \cdot 10^6$	$-3,770 \cdot 10^6$
<i>n</i> -Пентан - аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,41	$-1,201 \cdot 10^{-4}$	$7,097 \cdot 10^{-8}$	-	-
квадратическая	0,31	$1,219 \cdot 10^{-5}$	$7,056 \cdot 10^{-8}$	$1,135 \cdot 10^{-16}$	-
кубическая	0,30	$2,072 \cdot 10^{-6}$	$7,062 \cdot 10^{-8}$	$6,806 \cdot 10^{-17}$	$7,333 \cdot 10^{-24}$
<i>n</i> -Пентан - градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	0,41	$1,692 \cdot 10^3$	$1,409 \cdot 10^7$	-	-
квадратическая	0,31	$-1,665 \cdot 10^2$	$1,417 \cdot 10^7$	$-3,167 \cdot 10^5$	-
кубическая	0,30	$-4,721 \cdot 10$	$1,416 \cdot 10^7$	$-2,117 \cdot 10^5$	$-2,380 \cdot 10^5$
Гексаны+ - аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,98	$4,605 \cdot 10^{-4}$	$6,397 \cdot 10^{-8}$	-	-
квадратическая	1,15	$7,278 \cdot 10^{-4}$	$6,310 \cdot 10^{-8}$	$2,365 \cdot 10^{-16}$	-
кубическая	0,40	$1,800 \cdot 10^{-4}$	$6,644 \cdot 10^{-8}$	$-2,141 \cdot 10^{-15}$	$3,594 \cdot 10^{-22}$
Гексаны+ - градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3

Окончание таблицы А.4

Линейная	0,98	$-7,200 \cdot 10^3$	$1,563 \cdot 10^7$	-	-
квадратическая	1,15	$-1,170 \cdot 10^4$	$1,585 \cdot 10^7$	$-9,384 \cdot 10^5$	-
кубическая	0,46	$-2,969 \cdot 10^3$	$1,508 \cdot 10^7$	$7,453 \cdot 10^6$	$-1,926 \cdot 10^7$

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

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

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

Компонент смеси	Параметр функции			
	a_0	a_1	a_2	a_3
Азот	63365,774	5938653,736	-7881,0601	0
Диоксид углерода	39845,644	6997729,157	0	0
Метан	30924178,877	4418661,180	0	0
Этан	17122,226	7959319,117	-9879,7101	0
Пропан	3283,501	10653069,829	0	0
Изобутан	11298,821	12121630,288	0	0
<i>n</i> -Бутан	-21873,728	12732916,092	0	0

Окончание таблицы А.6

Неопентан	-8838,744	13358418,860	0	0
Изопентан	4779,839	13815281,180	0	0
<i>n</i> -Пентан	1691,842	14090880,066	0	0
<i>n</i> -Гексан	-7199,825	15633268,664	0	0

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

Состав	Содержание компонента, % мол.										
	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	Изо-бутан	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	Нео-пентан	Изо-пентан	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄
Минимальное содержание	0,101	0,050	64,011	0,100	0,050	0,006	0,010	0,000	0,003	0,005	0,005
Среднее содержание	5,970	4,027	79,970	6,396	2,347	0,481	0,435	0,007	0,136	0,122	0,109
Максимальное содержание	11,999	8,000	98,463	13,998	7,996	1,200	1,200	0,034	0,350	0,350	0,350
1	9,632	0,665	68,699	12,082	6,451	0,562	1,044	0,010	0,333	0,321	0,202
2	1,236	7,316	69,042	13,549	6,368	0,950	0,798	0,009	0,229	0,310	0,195
...
...
9999	8,999	5,441	77,506	5,590	0,684	0,495	0,539	0,003	0,166	0,261	0,316
10000	11,363	6,199	70,801	5,157	4,124	1,164	0,754	0,011	0,222	0,159	0,044

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

Состав	Вычисленное значение		
	<i>ВТС</i> , МДж/м ³	δ (<i>ВТС</i>), МДж/м ³	$u[\delta$ (<i>ВТС</i>)], МДж/м ³
Минимальное значение	29,760	-0,116	0,004
Среднее значение	39,231	0,000	0,021
Максимальное значение	48,734	0,076	0,038
1	42,602	-0,039	0,033
2	43,618	-0,089	0,026

Окончание таблицы А.8

...
...
9999	35,453	0,032	0,025
10000	36,401	0,053	0,031

П р и м е ч а н и е – Неопределенности компонентного состава и теплоты сгорания вычислены в соответствии с ГОСТ 31371.2 и ГОСТ 31369, (см. 6.6.5).

Приложение В (справочное)

Объяснение подхода, используемого для тестирования прибора

Подход, принятый в настоящем стандарте, основан на принципах, содержащихся в F.2.4.5 ГОСТ 34100.3—2017/ISO/IEC Guide 98–3:2008, в котором описывается, каким образом единичное среднее значение поправки \bar{b} может быть применен для обеспечения наилучшей оценки измеряемой величины без использования коррекции градуировочной кривой:

$$y'(t) = y(t) + \bar{b} \quad (\text{B.1})$$

Среднее значение поправки \bar{b} определяют по формуле:

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

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

$$u_c^2(y') = \overline{u^2[y(t)]} + \overline{u^2[b(t)]} + u^2(\bar{b}). \quad (\text{B.3})$$

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

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

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

$$\overline{\delta P} = \frac{\sum_{t=1}^N \delta P_t}{N}, \quad (\text{B.4})$$

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

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

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

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

$$\overline{u^2[\delta P(t)]} = \frac{\sum_{t=1}^N u^2(\delta P_t)}{N}. \quad (B.6)$$

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

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

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

Приложение ДА
(справочное)

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

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ 34100.3—2017 (ISO/IEC Guide 98– 3:2008)	IDT	ISO/IEC Guide 98–3:2008 «Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения»
ГОСТ 34100.3.1—2017 ISO/IEC Guide 98– 3:2008/ Suppl 1:2008	IDT	ISO/IEC Guide 98–3:2008/ Suppl 1:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Дополнение 1. Трансформирование распределений с использованием метода Монте-Карло
*	-	ISO/IEC GUIDE 99:2007 «Международный словарь по метрологии. Основные и общие понятия и соответствующие термины (VIM)»
ГОСТ ISO Guide 31– 2019 (ISO Guide 31:2015)	IDT	ISO Guide 31:2015 «Стандартные образцы. Содержание сертификатов, этикеток и сопроводительной документации»
ГОСТ ISO Guide 34— 2014 (ISO Guide 34:2009)	IDT	ISO Guide 34:2009 «Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов»
ГОСТ ISO Guide 35— 2015 (ISO Guide 35:2006)	IDT	ISO Guide 35:2006 «Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации)»
ГОСТ ISO/IEC 17025– 2019 (ISO/IEC 17025:2017)	IDT	ISO/IEC 17025:2017 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий»
ГОСТ 31369—2021 (ISO 6976:2016)	MOD	ISO 6976:2016 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава»
ГОСТ 31371.1—2020 (ISO 6974–1:2012)	MOD	ISO 6974–1:2012 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Общие указания и определение состава»

Окончание таблицы ДА

ГОСТ 31371.2—2020 (ISO 6974—1:2012)	MOD	ISO 6974—2:2012 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Вычисление неопределенности»
*	-	ISO 5725-1:1994 «Точность (достоверность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения»
*	-	ISO 5725-2:1994 «Точность (достоверность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Общий метод для определения сходимости и воспроизводимости стандартного метода измерений»
*	-	ISO 5479:1997 «Статистическое представление данных. Проверка отклонения распределения вероятностей от нормального распределения»
*	-	ISO 6143:2001 «Газовый анализ. Методы сравнения для определения и проверки состава градуировочных газовых смесей»
<p>* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.</p> <p>П р и м е ч а н и е – В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов: - IDT - идентичные стандарты; - MOD - модифицированные стандарты.</p>		

Библиография

- [1] ГОСТ Р 8.921–2016 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава природного газа магистрального и имитаторов природного газа. Методика определения метрологических характеристик
- [2] Международный словарь по метрологии. Основные и общие понятия и соответствующие термины/Пер. с англ. и фр./Всерос. научно-исслед. ин-т метрологии им. Д.И. Менделеева, Белорус. гос. ин-т метрологии. 2-е изд., испр. - СПб.: НПО "Профессионал", 2010, 82 с.
- [3] ИСО 6143:2001 Газовый анализ. Методы сравнения для определения и проверки состава градуировочных газовых смесей (ISO 6143:2001, Gas analysis - Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures)
- [4] ИСО 5725-1:1994 Точность (достоверность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения (ISO 5725-1:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 1: General principles and definitions)
- [5] ИСО 5725-2:1994 Точность (достоверность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Общий метод для определения сходимости и воспроизводимости стандартного метода измерений (ISO 5725-2:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method)
- [6] ИСО 5479:1997 Статистическое представление данных. Проверка отклонения распределения вероятностей от нормального распределения (ISO 5479:1997, Statistical interpretation of data – Tests for departure from the normal distribution)
- [7] Draper N.R., Smith H. *Applied Regression Analysis*. Wiley, New York, Third Edition, 1998

МКС 75.060

Ключевые слова: природный газ, оценка эффективности, аналитические системы, анализ природного газа, неопределенность измерения, аналитические требования, аттестованная эталонная газовая смесь, аналитическая функция
