
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



**НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

**ГОСТ Р ИСО
10723-201X**
*(проект,
первая редакция)*

ГАЗ ГОРЮЧИЙ ПРИРОДНЫЙ
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

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

Издание официальное

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения

Москва
Стандартинформ
201__

Предисловие

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

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

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № ____ от «__» ____ 201_ г.

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 10723:2012 «Газ горючий природный. Оценка эффективности аналитических систем» (ISO 10723:2012 «Natural gas – Performance evaluation for analytical systems»), включая техническую поправку ISO 10723:1995/Cor.1:1998. Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5 (пункт 3.5)

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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

© Стандартинформ, 201_

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

Содержание

Введение.....	IV
1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки.....	3
3 Термины и определения.....	4
4 Обозначения.....	6
5 Принцип.....	7
6 Общая процедура.....	10
6.1 Аналитические требования.....	10
6.2 Типы функций отклика.....	11
6.3 Характеристики градуировочных газовых смесей.....	13
6.4 Рабочие эталоны.....	14
6.5 Экспериментальный план.....	16
6.6 Расчетные процедуры	22
7 Интерпретация.....	29
7.1 Общие положения.....	30
7.2 Спецификация заданной эффективности.....	30
7.3 Определение аналитического диапазона прибора.....	31
7.4 Критерии выбора предполагаемых составов.....	31
Приложение А (справочное) Пример применения с использованием хроматографии.....	33
Приложение В (справочное) Объяснение подхода, используемого для тестирования прибора.....	46
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве международным стандартам).....	48
Библиография.....	50

Введение

Настоящий стандарт описывает метод оценки эффективности аналитических систем, предназначенных для анализа газа горючего природного. Газ горючий природный, как предполагается, состоит преимущественно из метана и содержит другие насыщенные углеводороды и негорючие газы.

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

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГАЗ ГОРЮЧИЙ ПРИРОДНЫЙ

Оценка эффективности аналитических систем

Natural gas – Performance evaluation for analytical systems

Дата введения – _____

1 Область применения

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

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

б) оценки диапазона погрешностей и неопределенностей состава природного газа и/или физико-химических свойств (расчет по составу), в случае анализа 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 перечисления а) 1.1 аналитические требования должны быть четко и однозначно определены, в отношении интервала приемлемости допустимого диапазона неопределенности состава природного газа, и, при необходимости, неопределенности физико-химических свойств, рассчитанных на основе компонентного состава;

б) для применения согласно перечисления б) 1.1, аналитические требования должны быть четко и однозначно определены, в отношении измеряе-

мого диапазона состава природного газа и, при необходимости, диапазона значений физико-химических свойств, которые могут быть рассчитаны 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, компонентные составы которых изменяются в широких диапазонах.

1.3 Если оценка эффективности указывает на неудовлетворительность системы в отношении неопределенности количественной доли компонента или физико-химического свойства, или указывает на ограничения значений диапазонов составов или физико-химических свойств, измеряемых в пределах требуемой неопределенности, то предполагается, что рабочие параметры, в том числе

- а) требования к аналитической системе;
- б) процедура измерения;
- с) выбор оборудования;
- д) выбор состава градуировочной газовой смеси;
- е) процедура расчета;

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

1.4 Настоящий стандарт применяют к аналитическим системам, которые измеряют количественную долю индивидуального компонента. Для расчета теплоты сгорания обычно используют компонентный состав, полученный газохроматографическим методом, включающий, как минимум, азот, диоксид углерода, индивидуальные углеводороды от C_1 до C_5 и группы всех высших углеводородов с числом атомов углерода шесть и выше. Это позволяет с приемлемой точностью вычислять величину теплоты сгорания и аналогичных

свойств. Кроме того, с помощью специальных методов определения измеряют такие компоненты как H_2S , к которым также может быть применен данный оценочный подход.

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

Пр и м е ч а н и е – Рассматриваемым в настоящем стандарте аналитическим системам относятся как потоковые, так и лабораторные газохроматографические системы.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие документы:

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

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

ИСО 6974-2:2012 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Вычисления неопределенности (ISO 6974-2:2012, Natural gas – Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography – Part 2: Uncertainty calculations)

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

П р и м е ч а н и е – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять 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.

[ГОСТ Р 54500.3—2011/Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008]

П р и м е ч а н и е – В соответствии с Руководством ИСО/МЭК 98-3 в настоящем стандарте неопределенность состава выражается как стандартная неопределенность или как

расширенная неопределенность, вычисляемая при использовании соответствующего коэффициента охвата.

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

П р и м е ч а н и я

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

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

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

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

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

П р и м е ч а н и е – Рабочий эталон обычно градуируется аттестованной эталонной газовой смесью.

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

П р и м е ч а н и е – В настоящем стандарте, градуировочная газовая смесь (CGM) используется для рутинной (например, ежедневной) градуировки анализируемых компонентов. Она не зависит от рабочих эталонов (WMS), используемых для выполнения оценки (системы).

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

Примечание – В газовой хроматографии, в зависимости от конфигурации прибора, отклик - площадь пика или его высота.

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

Примечания

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

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

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

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

4 Обозначения

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

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

x – количественная доля определенного компонента;

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

y' – необработанный отклик прибора;

y – исправленный отклик прибора;

s – стандартное отклонение отклика;

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

F – функция градуировки;

G – аналитическая функция;

M – (проба) эталонной газовой смеси;

P – общая характеристика (физическое свойство);

p – давление;

u – стандартная неопределенность;

U – расширенная неопределенность;

k – коэффициент охвата;

Γ – оценка степени соответствия в методе наименьших квадратов;

δ – погрешность оцененного значения.

5 Принцип

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

- определения погрешностей и неопределенностей измерений компонентного состава и физико-химических свойств в заданном диапазоне каждого определяемого компонента, и

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

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

П р и м е ч а н и е 1 – Метод применяют также для установления наиболее подходящего состава градуировочной газовой смеси, которую будут повседневно использовать с прибором, таким образом, чтобы погрешности и неопределенности были минимизированы в заданном диапазоне применения.

Полная оценка погрешностей и неопределенностей, являющихся результатом использования прибора, может быть выполнена измерением бесконечной серии достаточно точных эталонных газовых смесей, составы которых лежат в пределах определяемого рабочего диапазона. Однако на практике это невозможно осуществить. Вместо этого принцип, используемый в настоящем стандарте, предполагает измерение небольшого количества достаточно точных

эталонных газовых смесей и определение математического описания функции отклика для каждого определяемого компонента в предварительно заданном диапазоне его содержания. Затем с помощью этих "истинных" функций отклика, а также функций отклика, реализованных в системе сбора и обработки данных прибора и справочных (паспортных) данных градуировочных газовых смесей, приданных прибору, может быть автономно смоделирована эффективность прибора. После этого, используя численные методы для определения контрольных показателей эффективности, присущих измерительной системе, может быть автономно смоделировано измерение большого числа газовых смесей.

Общая процедура определения характеристик эффективности прибора приведена ниже.

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.

П р и м е ч а н и е 2 – 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 для всех определяемых согласно а) компонентов.

е) Выполняют многоточечную градуировку, собирая измеренные данные отклика прибора на эталонные газовые смеси, подобранные и подго-

товленные в соответствии с d). Все измерения проводят в период между повседневными градуировками.

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

П р и м е ч а н и е 3 – Данные функции считаются *истинными* функциями отклика измерительной системы во время градуировки/оценки $y = F_{\text{истин}}(x)$ и $x = G_{\text{истин}}(y)$

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

h) По рассчитанным в 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 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 $G_{\text{истин}}$ и $G_{\text{принят}}$ одинакова, то параметры $G_{\text{принят}}$ системы сбора и обработки данных

прибора следует обновить определенными $G_{\text{истин}}$ в соответствии с f), что исключит систематические погрешности, присущие прибору. Тем не менее, необходимо помнить, что параметры $G_{\text{истин}}$ 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 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, в для которого будет оцениваться функция отклика.

6.1.2 Измеряемые компоненты

Для измерительных систем установлены следующие основные определяемые в природном газе компоненты: азот, диоксид углерода, метан, этан, пропан, 2-метилпропан (изобутан), н-бутан, 2-метилбутан (изопентан) и н-пентан. Кроме того, в отдельных случаях, в указанный перечень включают 2,2-диметилпропан (неопентан). Данный компонент, как правило, присутствует в природном газе в очень небольшом количестве и не определяется многими измерительными системами. В обычном хроматографическом методе, высшие углеводороды часто определяются как групповой компонент C_{6+} , в котором все углеводороды, содержащие шесть или более атомов углерода, включены в один измеряемый компонент. Такой компонент следует измерять приборным методом в качестве индивидуального хроматографического пика, который образуется при обратной продувке системы, когда все компоненты одновременно вы-

ходят из аналитической колонки на детектор. В других системах, где переключение клапана обратной продувки невозможно, более тяжелые углеводороды элюируют через колонки напрямую и компонент измеряется как сумма пиков индивидуальных компонентов. Однако система может быть настроена для измерения всех индивидуальных гексанов C_6 и группового пика C_{7+} . Часто бывает, что сумма компонентов C_{6+} значительна и для того, чтобы минимизировать погрешности измерения, требуется более детальный анализ данного компонента. Этот принцип может быть применен для измерения системой групповых компонентов C_{6+} , C_{7+} , C_{8+} , C_{9+} или даже C_{10+} . При начальной установке прибора, пользователи настоящего стандарта должны решить, какие из этих компонентов должны быть включены в оценку эффективности прибора, основываясь на количественной величине каждого из определяемых компонентов.

6.1.3 Диапазоны содержания компонента

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

6.2 Типы функций отклика

6.2.1 Описания принимаемых функций

Система сбора и обработки данных прибора включает зависимость между откликом и содержанием компонента в газе. Эта зависимость – принятая

аналитическая функция прибора $x = G_{\text{принят}}(y)$. 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.

П р и м е ч а н и е – Иногда в системе сбора и обработки данных прибора реализуются типы функций, отличные от полиномов, например, экспоненциальные. Если в приборе реализуются 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/количественная доля, могут быть получены для любой области данных. Математическое описание отклика прибора как функции количественной доли

называют *функцией градуировки*, тогда как описание количественной доли, как функции отклика называют *аналитической функцией*.

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

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

где a_z – коэффициенты полинома, описывающего функцию градуировки.

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

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

где b_z – коэффициенты полинома, описывающего аналитическую функцию.

В обоих случаях:

y_i – значение отклика прибора на компонент i ;

x_i – количественная доля компонента i .

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

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 эталонных газов (см. 6.4.2).

6.3 Характеристики градуировочных газовых смесей

6.3.1 Общие положения

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

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 количественной доли каждого компонента в градуировочной газовой смеси могут внести существенный вклад в неопределенность результата измерения. Таким образом, следует тщательно подбирать состав градуировочной газовой смеси и неопределенность ее состава.

6.3.2 Состав и неопределенность

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

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

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

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 природного газа. Бинарные смеси в общем случае могут быть приготовлены с более низкими значениями неопределенностей, чем многокомпонентные смеси. Вместе с тем, следует приготовить множество других

смесей и испытать один набор смесей для каждого компонента за исключением метана. В общем случае необходимо использовать многокомпонентные смеси, поскольку они позволяют осуществить больше повторных измерений для каждой комбинации компонент/количественная доля.

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

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 первоначальной установке или в других случаях, когда при первичной градуировке требуется определить принята ли аналитическая функция системой сбора и обработки данных прибора.

6.4.2 Состав и неопределенности

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

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

три – для полинома первого порядка;

пять — для полинома второго порядка;

семь — для полинома третьего порядка.

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

П р и м е ч а н и е 1 — В зависимости от предполагаемого применения нижняя граница диапазона может быть близка к пределу обнаружения, в этом случае в смесь невозможно включить компонент с количественной долей ниже нижней границы определяемого диапазона.

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

После того, как рабочие эталоны разработаны и приготовлены, следует определить их состав и неопределенность по методу сравнения в соответствии с ИСО 6143. В качестве источника прослеживаемости для данного шага сравнения необходимо использовать аттестованные эталонные газовые смеси (АГС) соответствующего метрологического качества. В случае применения как бинарных, так и многокомпонентных смесей, каждый рабочий эталон должен обладать суммарными неопределенностями, которые будут меньше по сравнению с ожидаемыми неопределенностями измерения при оценке аналитической системы.

П р и м е ч а н и е 2 — Для гелия, пентанов и высших углеводородов, молярная доля которых обычно низка, нелинейность отклика вряд ли будет иметь существенное значение. Если они не содержатся в эталонных газовых смесях, предположение зависимости отклика от количественной доли первого порядка может быть проверено с помощью природных газов аттестованного состава, содержащих компоненты, перекрывающие диапазон количественных долей для соответствующего применения.

6.5 Экспериментальный план

6.5.1 Общие положения

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

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

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

имеют следующие наименования:

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

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

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

6.5.2 Групповая градуировка

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

$M_{1,1}, M_{1,2}, M_{1,3}, \dots, M_{1,n}$ (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 газов на измерительном приборе. Однако изменение атмосферного давления во время испытания будет оказывать большее влияние на расхождение между эталонными газовыми смесями, чем на расхождение внутри повторных измерений для какой-либо одной эталонной газовой смеси.

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

6.5.3 Градуировка с компенсацией смещения

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

Последовательность ввода проб следующая:

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

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

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

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

Такой подход гарантирует, что колебания, происходящие из-за внешних воздействий, распределяются по всем повторным измерениям каждого эталонного газа. Приборное смещение эффективности компенсируется экспериментальной процедурой. Таким способом, колебания внутри одной эталонной газовой смеси могут быть выше, но колебания между различными эталонными

газовыми смесями будут более последовательными. Такой подход обычно приемлем для подбора параметров степени соответствия при использовании обобщенной процедуры регрессии в методе наименьших квадратов.

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

6.5.4 Корректировка смещения

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

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

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

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

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 1 – В любом наборе градуировочных данных, следует найти отдельные результаты, которые не совместимы с другими данными из этого набора. Их расценивают как выбросы или промахи, и исключают из набора данных согласно рекомендациям используемого теста на выбросы. Проверка данных является первой стадией идентификации такой проблемы, как расшифровка погрешности. Порядок, в котором выполняются проверки, также важен, поскольку могут возникнуть ложные результаты в случаях, когда система перед регистрацией результатов новой исследуемой газовой смеси не продута от предыдущей газовой смеси. Более подробную информацию о статистических тестах на выбросы можно найти в ИСО 5725-1 [7], ИСО 5725-2 [8] и ИСО 5479 [9].

После отбраковки всех выбросов вычисляют среднее значение отклика, стандартные отклонения s_{ij} и откорректированное число измерений n_{ij} для q компонентов ($i = [1, ..., q]$) по каждой из p количественных долей, ($j = [1, ..., p]$).

Применительно к конкретному методу градуировки оценивают стандартную неопределенность среднего значения отклика каждого компонента на каждом уровне $u(y_{ij})$ по стандартному отклонению повторных измерений $s(y_{ij})$.

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

6.6 Расчетные процедуры

6.6.1 Общие положения

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

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

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

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

После оценки истинную аналитическую функцию следует использовать

для корректировки реализованной в приборе аналитической функции. После такой корректировки погрешности прибора будут минимизированы.

6.6.2 Регрессионный анализ

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

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

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

$u(x_{ij})$ – стандартная неопределенность количественной доли x_{ij} ;

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

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

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

6.6.3 Проверка функций отклика

Поочередно берут каждый тип аналитической функции градуировки (полином первого, второго и затем третьего порядка) и строят набор нормальных уравнений. Эти уравнения решают в соответствии с п. А.2 ИСО 6143, 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 $M_{ij}(j = [1, ..., p])$ рассчитывают координаты $\hat{x}_{ij}$ и $\hat{y}_{ij}$ исправленной точки. При построении рассчитанной кривой отклика она пройдет через исправленные градуировочные точки. Выбранная модель отклика считается совместимой с набором данных градуировки,

если для каждой точки ($j = [1..., p]$) выполняются следующие условия:

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

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

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

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

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) если физическая модель поведения отклика реализована в аналитической системе и если приемлема функция, соответствующая этой модели, используйте эту функцию;

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

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

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

6.6.4 Погрешности

6.6.4.1 Общие положения

При расчете количественной доли каждого компонента ($i = [1, \dots, q]$) в приборе реализуется аналитическая функция $x_i = G_{i, \text{принят}}(y_i)$, обратная области функции градуировки. Количественная доля, определенная анализатором, будет иметь погрешность для любого компонента, истинный отклик которого отклоняется от этой принятой функции. Погрешности определяют сравнением расчетного состава, вычисляемого по *истинному* отклику прибора и по реализованной в системе сбора и обработки данных отклику. Кроме того, распределение погрешностей существенно зависит от состава используемого градуировочной газовой смеси, . Поэтому, приборные погрешности следует вычислять в сово-

купности с составом применяемой градуировочной газовой смеси.

6.6.4.2 Содержание (количественная доля)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Поэтому, рассчитываемую погрешность определения каждого компонента δx_i вычисляют по формуле

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

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

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

Алгоритм, используемый для генерации составов природного газа, должен также в каждом случае содержать правила отношения изомеров бутана и пентана к нормальным изомерам. 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 реальный и измеренный состав количественных долей $x_{i, \text{истин}}$ и $x_{i, \text{изм}}$ соответственно.

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

Например, реальная высшая объемная теплота сгорания в МДж·м⁻³ при стандартных температурах измерения и сгорания и стандартном давлении измерения в соответствии с ИСО 6976 определяют по следующей формуле

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

где t_1 – температура сгорания, К;

t_2 – температура измерения, К;

p_2 – давление измерения, кПа;

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

R – молярная газовая постоянная ($R=8,314472$ Дж·мол⁻¹·К⁻¹);

b_j – коэффициент суммирования мольной доли при определенной температуре и давлении.

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

Тогда

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

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

6.6.4.4 Распределение погрешности

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

6.6.5 Неопределенности погрешностей

6.6.5.1 Общие положения

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

ственно.

6.6.5.2 Содержание (количественная доля)

Оценку неопределенностей несмещенного измерения количественной доли $u(x_{i,\text{изм}})$ проводят в соответствии с требованиями соответствующих разделов ИСО 6974-2:2012.

6.6.5.3 Характеристики (физические свойства)

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

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

6.6.6 Оценка эффективности прибора

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

В Приложении В приводится обоснование подхода, принятого в соответствии с Руководством ИСО/МЭК 98-3

Рассчитывают среднее значение погрешности количественной доли и свойств в соответствие с формулой

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

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

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

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

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

$\overline{u^2[\delta P(t)]}$ – среднее арифметическое квадратов стандартных неопределенностей погрешности, вычисленной 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 положения

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 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 а), соответствует заданному нормативу, для одного или нескольких компонентов может быть выбран более широкий диапазон и шаги 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 рассчитанной неопределенности, численной 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 газов внутри заданного аналитического диапазона значение МДП выбирают из статистических соображений таким образом, чтобы вероятность превышения норматива МДП погрешностью прибора была прогнозируема (на основе того, что МДП отражает уровень вероятности, связанной с коэффициентом охвата k). Применительно к выбору составов используемых для моделирования, допускают случайный выбор предполагаемых составов из аналитического диапазона, количественные доли компонентов которого не коррелируют, а некоторые из предполагаемых составов нетипичны для природного газа.

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 состава и свойства была достаточно мала, чтобы считаться значимой (т.е. прибор не имеет значимой систематической погрешности). В этой ситуации неприемлем случайный выбор предполагаемых составов и некоррелированных количественных долей компонентов. Предполагаемые составы должны быть представлены или газами, фактически приданными прибору (если оценивается ретроспективная совместимость с требованиями эффективности), или газами, которыми, вероятно, будет обеспечен прибор в будущем (если оценивается будущее соответствие с параметрами эффективности).

Приложение А (справочное)

Пример применения с использованием хроматографии

А.1 Аналитические требования

Потоковый прибор обеспечивает требуемый анализ компонентного состава природного газа, по которому при помощи описанного в ИСО 6976 метода рассчитывают значение высшей теплоты сгорания. Измеряемыми компонентами являются: азот, диоксид углерода и все насыщенные углеводороды от C_1 до C_5 . Компоненты с числом атомов углерода больше пяти измеряют как индивидуальные компоненты или как составной (групповой) "псевдокомпонент" обозначаемый C_{6+} . Если эти компоненты измеряют как индивидуальные, после анализа они суммируются в C_{6+} компонент. Измеренное содержание гелия в газе может оказаться нулевым. Прибор будет функционировать в основном в качестве устройства для определения теплоты сгорания и требования эффективности определяются в соответствие со следующим примером.

Рабочие требования:

Высшая теплота сгорания, рассчитанная для реального газа при стандартных условиях 15 °С (сгорание) и 15 °С, 1,01325 бар (измерение). Для расчета высшей теплоты сгорания компоненту C_{6+} присваивают свойства н-гексана.

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

Примечание 1 – 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 $0,025 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$.

Примечание 2 – МДСП применима только к ожидаемому составу при нормальной работе прибора.

Аналитический диапазон прибора в молярных долях, %

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

Примечание 3 – 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.

Примечание 4 – Требуемая эффективность данного средства измерения определяется лишь в отношении одного физического свойства, рассчитываемого по составу. Если спецификация определяет эффективность с точки зрения измеренных количественных долей, то она может быть определена в соответствии с 6.6.5.2.

А.2 Описание метода

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

В методе используется газохроматографическое измерение с использованием детектора по теплопроводности и гелия, в качестве газа-носителя. Для разделения пропана и высших углеводородов используется колонка, разделяющая компоненты согласно температурам их кипения. Переключающий вентиль отсекает легкие компоненты: азот, диоксид углерода, метан и этан на колонку с пористым полимером, где они анализируются в конце цикла измерения. Колонка, разделяющая компоненты согласно их температурам кипения состоит из двух частей, причем короткая часть (предварительная колонка) используется для быстрой обратной продувки компонентов C_{6+} на детектор.

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

Компонентный состав градуировочной газовой смеси

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

П р и м е ч а н и е – Компонентный состав и расширенная неопределенность были приведены в паспорте градуировочной газовой смеси, выданного лабораторией, аккредитованной согласно требованиям ИСО/МЭК 17025 [15]. Стандартная неопределенность рассчитывается по расширенной неопределенности, с использованием коэффициента охвата $k = 2$, который указан в паспорте градуировочной газовой смеси.

A.3 Рабочие эталоны

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

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

A.4 Расчеты

A.4.1 Регрессионный анализ

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

A.4.2 Проверка и выбор функций анализа и градуировки

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

A.4.3 Погрешности теплоты сгорания и их неопределенности

Набор данных 10000 предполагаемых составов природного газа разработан с использованием метода Монте-Карло, где каждый компонент находится в пределах определяемого аналитического диапазона по A.1. Небольшой выбор предполагаемых составов приведен в таблице A.7. Для каждого предполагаемого состава определены погрешности мольной доли каждого компонента и рассчитываемого свойства. Определяемые требуемые значения погрешностей теплоты сгорания и неопределенностей погрешностей высшей теплоты сгорания рассчитываются по аналитическим требованиям, указанных в A.1; что можно проиллюстрировать, используя расширенные неопределенности, приведенных в таблице A.8.

А.4.4 Значение погрешности высшей теплоты сгорания и ее неопределенность

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

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

Дисперсию значений погрешности высшей теплоты сгорания определяют по формуле

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

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

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

Эффективность соответствует заданной МДП – $0,1 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$.

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

Эффективность соответствует заданной МДСП – $0,25 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$

А.5.2 Определение аналитического диапазона прибора

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

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

Таблица А.1 – Компонентный состав рабочих эталонных газовых смесей в молярных долях

В процентах

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

Таблица А.2 – Стандартная неопределенность компонентного состава рабочих эталонных газовых смесей в молярных долях

В процентах

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

ГОСТ Р ИСО 10723-201_
(проект, первая редакция)

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

	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 3	Измерение 4	Измерение 5	Измерение 6
Азот						
401	674 952	670 100	678 244	662 136	659 400	656 324
402	5 979 290	5 975 530	5 968 710	5 959 440	5 939 690	5 938 540
403	14 919 700	14 911 100	14 918 400	14 916 200	14 905 900	14 905 300
404	26 515 100	26 528 700	26 495 000	26 535 700	26 482 400	26 463 900
405	37 950 400	38 013 900	37 993 800	37 971 100	38 019 100	37 970 800
406	52 667 900	52 667 100	52 668 700	52 704 300	52 642 400	52 671 700
407	69 976 000	69 963 500	69 954 700	69 923 000	69 919 100	69 917 200
Диоксид углерода						
401	369 630	357 800	360 700	361 980	361 660	362 730
402	10 374 900	10 378 700	10 371 500	10 367 700	10 363 600	10 373 700
403	55 707 000	55 703 300	55 766 200	55 773 800	55 741 900	55 763 900
404	20 851 500	20 848 900	20 835 800	20 878 900	20 848 500	20 853 600
405	3 561 460	3 576 990	3 570 910	3 565 540	3 571 060	3 563 420
406	42 352 500	42 351 200	42 352 300	а	42 338 800	42 348 500
407	31 596 900	31 590 600	31 602 300	31 596 100	31 597 900	31 602 000
Метан						
401	465 737 000	465 398 000	465 395 000	465 731 000	465 908 000	465 617 000
	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 3	Измерение 4	Измерение 5	Измерение 6
402	439 578 000	439 264 000	439 248 000	439 469 000	438 906 000	439 400 000
403	358 893 000	359 013 000	359 462 000	359 320 000	359 150 000	359 600 000
404	410 119 000	410 530 000	410 044 000	410 576 000	410 405 000	410 494 000
405	384 730 000	385 486 000	385 164 000	385 261 000	385 469 000	384 975 000
406	339 398 000	339 473 000	339 401 000	339 729 000	339 289 000	339 479 000
407	312 414 000	312 471 000	312 480 000	312 470 000	312 440 000	312 396 000
Этан						
401	879 870	874 690	877 570	875 780	876 150	875 200
402	19 774 100	19 775 000	19 779 000	19 767 600	19 759 500	19 769 100
403	63 586 500	63 599 900	63 660 500	63 667 900	63 627 000	63 649 700
404	7 998 280	7 999 530	7 987 460	8 007 490	7 994 990	7 994 730
405	86 263 800	86 493 800	86 446 400	86 327 900	86 523 200	86 341 600
406	40 079 000	40 083 700	40 084 100	40 110 200	40 073 100	40 096 400
407	110 611 000	110 602 000	110 640 000	110 622 000	110 621 000	110 647 000
а - удаленный выброс						

Продолжение таблицы А.3

	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 3	Измерение 4	Измерение 5	Измерение 6
Пропан						
401	556 632	545 264	549 936	553 376	550 264	550 048
402	16 141 700	16 150 000	16 149 600	16 139 100	16 132 100	16 142 100
403	62 638 800	62 659 700	62 710 500	62 721 700	62 684 600	62 712 400
404	48 192 200	48 194 500	48 164100	48 252 700	48 195 800	48 193 200
405	5 304 290	5 318 460	5 313 120	5 309 400	5 320 760	5 311400
406	84 330 600	84 338 300	84 345 300	84 413 600	84 314 800	84 305 700
407	31 748 000	31 747 200	31 751 700	31 741 600	31 743 100	31 747 500
Изобутан						
401	4 960 830	4 953 590	4 955 070	4 961540	4 959 560	4 956 780
402	1 837150	1 835 020	1 834 850	1 834 500	1 835 780	1 837 620
403	7 935 690	7 938 390	7 938 040	7 943 280	7 943 730	7 944 150
404	97 416	98 384	98 152	96 952	97 496	96 952
405	599 488	602 240	600 152	595 984	598 000	601 688
406	10 705 500	10 703 900	10 709 600	10 750 000	10 737 800	10 710 600
407	14 512 400	14 511 200	14 516 500	14 506 300	14 510 600	14 511400
н-Бутан						
401	142 576	139 520	139 672	144 648	142 408	142 040
402	633 824	630 312	629 696	628 344	633 088	630 936
403	1 849 800	1 853 840	1 852 580	1 850 850	1 856 780	1 854 380
404	4 990 840	4 987 510	4 985 240	4 993 070	4 994 470	4 991 550
405	8 093 580	8 112 930	8 105 380	8 088 940	8 113 500	8 103 280
406	15 045 100	15 043 200	15 050 500	15 033 000	15 016 900	15 062 400
407	11 362 200	11 363 300	11 366 900	11 357 400	11 363 000	11 362 700
Неопентан						
401	2 010 200	2 011950	2 015 980	2 017 630	2 015 940	2 015 460
402	1 348 430	1 346 980	1 343 940	1 343 570	1 345 900	1 343 720
403	627 624	630 424	624 824	624 360	630 400	629 016
404	4 757 860	4 760 430	4 759 850	4 762 960	4 762 610	4 755 490
405	2 894 480	2 899 460	2 897 850	2 887 990	2 899 340	2 896 540
406	55 784	52 016	56 096	54 920	58 824	54 776
407	3 853 270	3 851 560	3 853 660	3 850 050	3 848 490	3 851 260
Изопентан						
401	1 366 070	1 363 780	1 362 080	1 373 540	1365 270	1 360 830
402	3 840160	3 843 790	3 839 900	3 841500	3 844 490	3 837 380
403	2 892 860	2 897 410	2 899 990	2 902 030	2 906 300	2 901 380
404	a	4 824 380	4 824 140	4 826 060	4 824 240	4 822 820
405	76 200	77 456	78 288	75 400	75 992	76 000
406	693 416	691 672	692 328	691208	686 456	689 288
407	2 056 740	2 062 240	2 058 390	2 054 710	2 057180	2 061200
a - удаленный выброс						

ГОСТ Р ИСО 10723-201_
(проект, первая редакция)

Продолжение таблицы А.3

	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 3	Измерение 4	Измерение 5	Измерение 6
н-Пентан						
401	2 937 110	2 929 700	2 929 880	2 935 270	2 941 930	2 931 510
402	3 947 460	3 950 370	3 945 440	3 949 300	3 954 560	3 950 380
403	2 102 140	2 110 060	2 111 660	2 110 980	2 117 560	2 105 930
404	107 768	101 776	105 336	101 320	99 512	105 312
405	4 840 860	4 857 220	4 855 860	4 846 340	4 864 450	4 849 240
406	705 992	708 224	707 752	703 384	701 320	701 432
407	1 416 060	1 423 100	1 418 580	1 413 400	1 417 500	1 421 620
н-Гексан						
401	5 379 880	5 393 470	5 375 730	5 391 140	5 393 500	5 386 210
402	4 385 630	4 387 340	4 376 720	4 383 220	4 384 430	4 378 080
403	1 568 640	1 571 010	1 566 890	1 576 000	1 569 730	1 574 070
404	2 353 440	2 353 700	2 349 130	2 354 490	2 350 710	2 350 590
405	3 325 880	3 330 810	3 333 180	3 330 400	3 337 610	3 325 500
406	83 648	80 296	80 052	76 984	75 960	83 012
407	762 788	764 712	763 592	764 304	765 332	760 548

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

Азот – аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	2,11	-1,479E-02	1,704E-07		
квадратическая	1,40	-1,057E-02	1,683E-07	3,974E-17	
кубическая	1,25	-7,215E-03	1,660E-07	1,466E-16	-1,101E-24
Азот – градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	2,11	8,684E+04	5,870E+06		
квадратическая	1,41	6,337E+04	5,939E+06	-7,881 E+03	
кубическая	1,23	4,368E+04	6,023E+06	-3,019 E+04	1,340E+03
Диоксид углерода – аналитическая	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	1,71	-5,696E-03	1,429E-07		
квадратическая	1,33	-7,543E-03	1,435E-07	-1,488E-17	
кубическая	1,15	-8,778E-03	1,441E-07	-5,424E-17	5,454E-25
Диоксид углерода – градуировочная	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	1,71	3,985E+04	6,998E+06		
квадратическая	1,33	5,262E+04	6,967E+06	5,123E+03	
кубическая	1,15	6,069E+04	6,939E+06	1,813E+04	-1,270E+03
Метан – аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	1,63	-6,999E+00	2,263E-07		
квадратическая	0,62	-3,903E+00	2,099E-07	2,119E-17	
кубическая	0,38	-1,766E+01	3,188E-07	-2,628E-16	2,442E-25

Продолжение таблицы А.4

Метан – градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	1,63	3,092E+07	4,419E+06		
квадратическая	0,61	1,931E+07	4,715E+06	-1,839E+03	
кубическая	0,39	6,560E+07	2,951E+06	2,027E+04	-9,115E+01
Этан – аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	2,68	-6,944E-03	1,272E-07		
квадратическая	0,51	-2,125E-03	1,256E-07	2,040E-17	
кубическая	0,35	-2,877E-03	1,261E-07	4,253E-18	1,188E-25
Этан – градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	2,68	5,456E+04	7,859E+06		
квадратическая	0,50	1,712E+04	7,959E+06	-9,880E+03	
кубическая	0,36	2,262E+04	7,934E+06	-2,683E+03	-4,120E+02
Пропан - аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,81	-3,082E-04	9,387E-08		
квадратическая	0,77	-3,582E-04	9,390E-08	-5,963E-19	
кубическая	0,93	-7,580E-04	9,425E-08	-1,893E-17	1,861E-25
Пропан - градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	0,81	3,284E+03	1,065E+07		
квадратическая	0,77	3,818E+03	1,065E+07	7,252E+02	
кубическая	0,93	8,056E+03	1,061E+07	2,291E+04	-2,399E+03
Изобутан - аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	1,56	-9,323E-04	8,250E-08		
квадратическая	1,37	-1,016E-03	8,292E-08	-4,405E-17	
кубическая	0,85	-1,203E-03	8,412E-08	-3,838E-16	1,910E-23
Изобутан - градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	1,56	1,130E+04	1,212E+07		
квадратическая	1,37	1,227E+04	1,206E+07	7,994E+04	
кубическая	0,84	1,436E+04	1,188E+07	6,813E+05	-4,105E+05
н-Бутан - аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,49	1,718E-03	7,854E-08		
квадратическая	0,49	1,704E-03	7,857E-08	-3,381E-18	
кубическая	0,49	1,698E-03	7,860E-08	-1,039E-17	3,590E-25
н-Бутан - градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	0,49	-2,187E+04	1,273E+07		
квадратическая	0,49	-2,169E+04	1,273E+07	6,984E+03	
кубическая	0,49	-2,160E+04	1,272E+07	2,162E+04	-9,521E+03

ГОСТ Р ИСО 10723-201
(проект, первая редакция)

Продолжение таблицы А.4

Неопентан - аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,43	6,610E-04	7,486E-08		
квадратическая	0,30	5,556E-04	7,559E-08	-2,239E-16	
кубическая	0,35	5,026E-04	7,624E-08	-7,111E-16	7,978E-23
Неопентан - градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	0,43	-8,839E+03	1,336E+07		
квадратическая	0,30	-7,329E+03	1,323E+07	5,398E+05	
кубическая	0,35	-6,562E+03	1,311E+07	1,706E+06	-2,553E+06
Изопентан - аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,49	-3,565E-04	7,241E-08		
квадратическая	0,36	-4,818E-04	7,281E-08	-1,075E-16	
кубическая	0,22	-6,514E-04	7,379E-08	-7,785E-16	1,043E-22
Изопентан - градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	0,49	4,780E+03	1,382E+07		
квадратическая	0,36	6,639E+03	1,373E+07	2,857E+05	
кубическая	0,22	8,861E+03	1,355E+07	2,035E+06	-3,770E+06
н-Пентан - аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,41	-1,201E-04	7,097E-08		
квадратическая	0,31	1,219E-05	7,056E-08	1,135E-16	
кубическая	0,30	2,072E-06	7,062E-08	6,806E-17	7,333E-24
н-Пентан - градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	0,41	1,692E+03	1,409E+07		
квадратическая	0,31	-1,665E+02	1,417E+07	-3,167E+05	
кубическая	0,30	-4,721E+01	1,416E+07	-2,117E+05	-2,380E+05
Гексаны+ - аналитическая функция	Γ	b_0	b_1	b_2	b_3
линейная	0,98	4,605E-04	6,397E-08		
квадратическая	1,15	7,278E-04	6,310E-08	2,365E-16	
кубическая	0,40	1,800E-04	6,644E-08	-2,141E-15	3,594E-22
Гексаны+ - градуировочная функция	Γ	a_0	a_1	a_2	a_3
линейная	0,98	-7,200E+03	1,563E+07		
квадратическая	1,15	-1,170E+04	1,585E+07	-9,384E+05	
кубическая	0,46	-2,969E+03	1,508E+07	7,453E+06	-1,926E+07

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

	b_0	b_1	b_2	b_3
Азот	-1,057 21E-02	1,683 24E-07	3,973 73E-17	0
Диоксид углерода	-5,695 96E-03	1,429 04E-07	0	0
Метан	-6,998 74E+00	2,263 13E-07	0	0
Этан	-2,124 65E-03	1,256 19E-07	2,039 76E-17	0
Пропан	-3,081 62E-04	9,386 96E-08	0	0
Изобутан	-9,323 43E-04	8,249 83E-08	0	0
н-Бутан	1,717 61E-03	7,853 77E-08	0	0
Неопентан	6,610 23E-04	7,486 27E-08	0	0
Изопентан	-3,564 78E-04	7,240 71E-08	0	0
н-Пентан	-1,200 53E-04	7,096 79E-08	0	0
н-Гексан	4,604 62E-04	6,396 65E-08	0	0

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

	a_0	a_1	a_2	a_3
Азот	63 365,774	5 938 653,736	-7 881,0601	0
Диоксид углерода	39 845,644	6 997 729,157	0	0
Метан	30 924178,877	4 418 661,180	0	0
Этан	17 122,226	7 959 319,117	-9 879,7101	0
Пропан	3 283,501	10 653 069,829	0	0
Изобутан	11298,821	12 121 630,288	0	0
н-Бутан	-21 873,728	12 732 916,092	0	0
Неопентан	-8 838,744	13 358 418,860	0	0
Изопентан	4 779,839	13 815 281,180	0	0
н-Пентан	1 691,842	14 090 880,066	0	0
н-Гексан	-7 199,825	15 633 268,664	0	0

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

	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	neo-C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	n-C ₆ H ₁₄
минимум	0,101	0,050	64,011	0,100	0,050	0,006	0,010	0,000	0,003	0,005	0,005
среднее	5,970	4,027	79,970	6,396	2,347	0,481	0,435	0,007	0,136	0,122	0,109
максимум	11,999	8,000	98,463	13,998	7,996	1,200	1,200	0,034	0,350	0,350	0,350
Предполагаемые составы:											
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 расширенные неопределенности погрешностей значений высшей теплоты сгорания

	ВТС, МДж·м ⁻³	δ (ВТС), МДж·м ⁻³	U[δ (ВТС)], МДж·м ⁻³
минимум	30,708	-0,116	0,004
среднее	38,391	0,000	0,021
максимум	47,395	0,076	0,038
Предполагаемые составы:			
1	43,355	-0,039	0,033
2	44,340	-0,089	0,026
...	...	...	...
...	...	...	...
9999	36,145	0,032	0,025
10000	37,133	0,053	0,031

П р и м е ч а н и е – Неопределенности компонентного состава и теплоты сгорания вычислены в соответствии с ИСО 6974-2:2012 и ИСО 6976, как указано в 6.6.5.

Приложение В (справочное)

Объяснение подхода, используемого для тестирования прибора

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

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

Среднее значение поправки $\bar{b}$ определяется 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.

Вместе второй и третий термины описывают неопределенность поправки и, в сочетании со средним значением поправки $\bar{b}$, дают среднее значение, характеризующие эффективность прибора по интересующему диапазону.

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

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

где δP_t – погрешность (или количественной доли компонента или свойства) вычисленная для t -тых чисел N предполагаемых составов.

Стандартная неопределенность среднего значения погрешности определяется как квадратный корень из выражения

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

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

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

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

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

Приложение ДА

(справочное)

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

Таблица ДА

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ISO Guide 31	MOD	ГОСТ Р 8.691–2010 (Руководство ИСО 31:2000) Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Содержание паспортов и этикеток
ISO Guide 34	IDT	ГОСТ Р 8.824–2013/ISO Guide 34:2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов
ISO Guide 35	MOD	ГОСТ Р 8.694–2010 (Руководство ИСО 35:2006) Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Общие статистические принципы определения метрологических характеристик
ISO/IEC Guide 98-3:2008	IDT	ГОСТ Р 54500.3.1–2011/Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008/Дополнение 1:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Дополнение 1. Трансформирование распределений с использованием метода Монте-Карло
ISO/IEC 99:2007	NEQ	РМГ 29–2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения
ISO/IEC 17025	IDT	ИСО/МЭК 17025–2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий
ISO 5479	IDT	ГОСТ Р ИСО 5479–2002 Статистическое представление данных. Проверка отклонения распределения вероятностей от нормального распределения
ISO 5725-1	IDT	ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

Продолжение таблицы ДА

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ISO 5725-2	IDT	ГОСТ Р ИСО 5725-2–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений
ISO 6141	IDT	**
ISO 6143:2001	IDT	**
ISO 6974-1:2012	—	*
ISO 6974-2:2012	—	*
ISO 6976:1995	MOD	ГОСТ 31369-2008 (ИСО 6976:1995) Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава
ISO 7504	IDT	**
ISO 14111	—	**
ISO 14532	IDT	**
ISO 15796	—	**
* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов. ** Соответствующий национальный стандарт и перевод на русский язык данного международного стандарта отсутствует. П р и м е ч а н и е – В настоящей таблице использовано следующие условные обозначения степеней соответствия стандартов: - IDT – идентичные стандарты, - MOD – модифицированные стандарты, - NEQ – неэквивалентные стандарты.		

Библиография

- [1] ISO/IEC Guide 99:2007, International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology – Basic and general concept and associated terms (VIM)
- [2] ISO 7504, Gas analysis – Vocabulary
- [3] ISO Guide 35, Reference materials – General and statistical principles for certification
- [4] ISO Guide 34, General requirements for the competence of reference material producers
- [5] ISO Guide 31, Reference materials – Contents of certificates and labels
- [6] ISO 14532, Natural gas – Vocabulary
- [7] ISO 5725-1, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 1: General principles and definitions
- [8] ISO 5725-2, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
- [9] ISO 5479, Statistical interpretation of data – Tests for departure from the normal distribution
- [10] ISO 6974-1:2012, Natural gas – Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography – Part 1: General guidelines and calculation of composition)
- [11] ISO 14111, Natural Gas – Guidelines to traceability in analysis
- [12] ISO 6141, Gas analysis – Requirements for certificates for calibration gases and gas mixtures
- [13] ISO 15796, Gas analysis – Investigation and treatment of analytical bias
- [14] Draper N.R., Smith H. *Applied Regression Analysis*. Wiley, New York, Third Edition, 1998
- [15] ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories

УДК 543.272.1

ОКС 75.060

Л19

Ключевые слова: газ горючий природный, оценка эффективности, аналитическая система, неопределенность, погрешность, функция градуировки, аналитическая функция
