ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

(EACC)

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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ

СТАНДАРТ

ГОСТ 31371.1—20__

(ИСО 6974-1:2012(E))

Газ природный

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОЦЕНКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Ч а с т ь 1

Общие указания и определение состава

ISO 6974–1:2012(E)

Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 1: General guidelines and calculation of composition

(MOD)

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его принятия

Минск

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации

20__

Предисловие

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

Сведения о стандарте

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

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № _____ «___»_____ 20__ г.)

За принятие стандарта проголосовали:

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

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 6974–1:2012 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Общие указания и определение состава» (ISO 6974–1:2012 «Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 1: General guidelines and calculation of composition»). При этом разделы 1 – 8 и приложения А – Н полностью идентичны, а дополнительные положения и приложения, включенные в текст стандарта для учета потребностей национальной экономики страны и/или особенностей межгосударственной стандартизации, выделены курсивом.

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от «____» _____ 20__ г. № _____ межгосударственный стандарт ГОСТ 31371.1—20___ введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с _____ 20__ г.

6 ВЗАМЕН ГОСТ 31371.1—2008

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

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

© Стандартинформ, 20___

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

Содержание

Введение……
1 Область применения ……..
2 Нормативные ссылки ……..
3 Термины и определения ……
4 Обозначения……
4.1 Символы…….
4.2 Нижние индексы……
5 Принципы анализа…….
5.1 Общие положения…….
5.2 Методы работы ……
5.3 Режимы работы ……...
5.4 Прямое и косвенное определение компонентов……..
5.5 Нормализация……
6 Аналитическая процедура…….
6.1 Общие положения……
6.2 Этап 1 – Определение рабочего диапазона……
6.3 Этап 2 – Определение требований к аналитическому методу…….
6.4 Этап 3 – Выбор оборудования и рабочих условий …….
6.5 Этап 4 – Градуировочные характеристики (первичная градуировка или оценка работоспособности…….
6.6 Этап 5 – Относительные коэффициенты отклика……
6.7 Этап 6 – Рутинная градуировка/оценка работоспособности…..……
6.8 Этап 7 – Анализ образцов ……...
6.9 Этап 8 – Вычисление молярной доли компонентов……..
7 Контрольная карта……
8 Протокол испытаний ……

Приложение A (справочное) Сравнение диапазонов измерений и характеристик аналитических методов, описанных в ГОСТ31371.3 - ГОСТ 31371.6…….

Приложение B (справочное) Альтернативный подход к «бриджингу» и нормализации…….

Приложение C (справочное) Метод определения метана по разности……

Приложение D (обязательное) Относительные коэффициенты отклика……

Приложение E (справочное) Тестирование выбросов…….

Приложение F (обязательное) Корректировка влияния давления при градуировке и анализе образцов……

Приложение G (справочное) Программное обеспечение для регрессионного анализа с использованием обобщенного метода наименьших квадратов……

Приложение H (справочное) Применение контрольных карт……

Приложение J (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам ……..

Приложение K (справочное) Рекомендации по транспортировке и хранению газовых смесей в баллонах под давлением (перевод раздела 3 ИСО 16664:2017)…….....

Библиография…….

Введение

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

ГОСТ 31371.1 содержит общие принципы анализа природного газа методом газовой хроматографии, и способы обработки данных для определения состава и молярной доли компонентов.

ГОСТ 31371.2 описывает этапы, необходимые для оценки неопределенности значений молярной доли компонентов.

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

В тех случаях, когда требуется определить только молярную долю компонентов, предполагается, что ГОСТ 31371.1 будет использоваться в сочетании с газохроматографическим методом анализа, приведенным, например, в ГОСТ 31371.3 или последующих частей стандарта. В случаях, когда требуется определить значения молярной доли компонентов и связанные с ними неопределенности, предполагается, что ГОСТ 31371.1 будет использоваться в сочетании с ГОСТ 31371.2 в дополнение к газохроматографическому методу анализа.

В ГОСТ 31371.1 описаны все основные этапы проведения анализа, включая определение структуры анализа, определение рабочих диапазонов и установление аналитической процедуры. Когда рабочие диапазоны компонентов определены, проводится оценка того, как должны рассматриваться компоненты как

- основные компоненты или группы компонентов, подлежащие анализу, с использованием метода прямых измерений (непосредственно определяемые компоненты),

- компоненты или группы компонентов, подлежащие анализу с использованием метода косвенных измерений путем соотнесения с другим эталонным компонент в градуировочной газовой смеси (косвенно определяемые компоненты) или

- компоненты, которые не определяются, а их молярная доля может считаться постоянной (содержание компонентов не измеряется).

ГОСТ 31371.1 предусматривает использование трех типов методов: одноступенчатый метод анализа, многоступенчатый метод анализа с «бриджингом» и многоступенчатый метод анализа без «бриджинга». Последний из этих методов является частным случаем одноступенчатого метода анализа.

ГОСТ 31371.1 описывает методы нормализации для вычисления откорректированных значений молярной доли компонентов на основе измеренный значений молярной доли (см. 5.5). При использовании метода внутренней нормализации для многоступенчатого метода анализа без «бриджинга» значения неопределенности вычисленных значений молярной доли будут завышенными. Если требуется более точная оценка неопределенности, следует применять альтернативный подход - нормализацию с использованием обобщенного метода наименьших квадратов; этот подход описан в приложении В, которое предназначено для использования при вычислении неопределенностей в соответствии с ГОСТ 31371.2. Для вычисления нормализованных значений молярной доли компонентов, включая метан по разности (см. приложение С), подходят другие альтернативные подходы и согласование данных [1].

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

Газ природный

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОЦЕНКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Ч а с т ь 1

Общие указания и определение состава

Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography method. Part 1. General guidelines and calculation of composition

Дата введения – 20__ _____

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы вычисления содержания компонентов природного газа в единице молярной доли, определяет требования к обработке исходных данных и распространяется на одноступенчатые и многоступенчатые методы анализа с использованием многоточечной градуировки или градуировки в точке с оценкой их пригодности. В стандарте регламентированы процедуры вычисления значений молярной доли до и после нормализации с оценкой неопределенности измерений, рекомендуемые для обработки данных, полученных при многократных или единичных анализах образца природного газа.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ ISO Guide 31—2014 Стандартные образцы. Содержание сертификатов (паспортов) и этикеток

ГОСТ ISO Guide 34—2014 Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов

Издание официальное

ГОСТ ISO GUIDE 35—2015 Стандартные образцы. общие и статистические принципы сертификации (аттестации)

ГОСТ 31370—2008 (ИСО 10715:1997, MOD) Газ природный. Руководство по отбору проб

ГОСТ 31371.2—20__ (ИСО 6974–2:2012, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Вычисление неопределенности

ГОСТ 31371.3—2008 (ИСО 6974–3:2000, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до C_8 с использованием двух насадочных колонок

ГОСТ 31371.4—2008 (ИСО 6974–4:2000, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 4. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 – C_5 и C_{6+} в лаборатории и с помощью встроенной измерительной системы с использованием двух колонок

ГОСТ 31371.5—2008 (ИСО 6974–5:2000, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 5. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 – C_5 и C_{6+} в лаборатории и при непрерывном контроле с использованием трех колонок

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

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

ГОСТ 8.578—2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах

П р и м е ч а н и е — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории государства по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

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

3.2 **сравнительный компонент** (reference component): Компонент, присутствующий в эталонной газовой смеси (ЭС) (см. 3.10), который используют для градуировки хроматографа других, подобных компонентов в пробе, которые сами не присутствуют в эталонной газовой смеси.

П р и м е ч а н и е – Например, если ЭС содержит углеводороды вплоть до *н*–бутана, но не пентаны или более тяжелые углеводороды, то тогда *н*–бутан, содержащийся в ЭС, можно использовать как сравнительный компонент для количественного определения пентанов и более тяжелых компонентов в пробе. Как правило, градуировочная функция, построенная по сравнительному компоненту, будет описываться полиномом первого порядка с нулевым свободным членом, т.е. будет представлять прямую линию, проходящую через начало координат.

3.3 **относительный коэффициент чувствительности** K_j (relative response factor): Отношение молярной доли *j*–го компонента к молярной доле сравнительного компонента, при котором отклики детектора одинаковы.

П р и м е ч а н и е 1 – Относительные коэффициенты отклика для пламенно-ионизационного детектора вычисляют как отношение числа атомов углерода сравнительного компонента к числу атомов углерода компонента пробы [см. D.1 (приложение D)][1)].

П р и м е ч а н и е 2 – Относительные коэффициенты отклика для детекторов по теплопроводности определяют экспериментально [см. D.2 (приложение D)].

3.4 **прочие компоненты** (other components): Компоненты газовой пробы, которые не определяются посредством анализа в соответствии с ГОСТ 31371 и/или которые могут рассматриваться как присутствующие при неизменном содержании.

3.5 **группа компонентов** (group of components): Компоненты, молярная доля которых так мала, что измерение их содержания по отдельности может быть достаточно трудоемким, и которые измеряются как группа[2)].

П р и м е ч а н и е – Содержание группы компонентов можно оценить с помощью специальных хроматографических методик, таких как обратная продувка, или с помощью специальных приемов обработки данных, таких как интегрирование последовательности компонентов таким образом, как если бы они были одним компонентом.

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

П р и м е ч а н и е 1 – Параметром может быть, например, стандартное отклонение (или величина, пропорциональная стандартному отклонению) или полуширина интервала, которому соответствует заданный уровень доверия.

П р и м е ч а н и е 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.

П р и м е ч а н и е 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.

[1)] *Использование относительных коэффициентов чувствительности вносит существенный вклад в суммарную неопределенность результата измерений молярной доли компонента и может быть рекомендовано только при оценочных определениях уровня содержания компонента.*

[2)] *На практике принято объединение групп C_{6+}, C_{7+}, C_{8+}, что отражено в ГОСТ 31371.7.*

[Руководство ИСО/МЭК 98-3 [2], пункт 2.2.3]

3.7 **стандартная неопределенность (**standard uncertainty**)**: неопределенность результата измерения, выраженная в виде стандартного отклонения.

[Руководство ИСО/МЭК 98-3 [2], пункт 2.3.1].

3.8 **суммарная стандартная неопределенность (**combined standard uncertainty): Стандартная неопределенность результата измерений, полученного из значений ряда других величин, равная положительному квадратному корню взвешенной суммы дисперсий или ковариаций этих величин, весовые коэффициенты при которых определяются зависимостью изменения результата измерения от изменений этих величин.

[Руководство ИСО/МЭК 98-3 [2], пункт 2.3.4].

3.9 **расширенная неопределенность** (expanded uncertainty): Величина, определяющая интервал вокруг результата измерения, который, как ожидается, содержит в себе большую часть распределения значений, что с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине.

П р и м е ч а н и е 1 – Долю распределения, охватываемую интервалом, можно рассматривать как вероятность охвата или уровень доверия для данного интервала.

П р и м е ч а н и е 2 – Чтобы сопоставить интервалу, рассчитанному через расширенную неопределенность, некоторое значение уровня доверия, необходимо сделать в явном или неявном виде предположение о форме распределения, характеризуемого результатом измерения и его суммарной стандартной неопределенностью. Уровень доверия, поставленный в соответствие этому интервалу, может быть известен только в той мере, в которой оправдано сделанное предположение о форме распределения.

П р и м е ч а н и е 3 – В параграфе 5 Рекомендаций INC-1 расширенная неопределенность названа общей неопределенностью [3].

[Руководство ИСО/МЭК 98-3 [2], пункт 2.3.5].

3.10 **аттестованные эталонные газовые смеси (ЭС)**[1)] [(certified–reference gas mixtures (CRM)]: Газовые смеси, характеристики которых определены с помощью метрологически аттестованной методики для одного или более конкретных свойств, сопровождаемые сертификатом, в котором приведены их значения с соответствующей неопределенностью и информация о метрологической прослеживаемости.

П р и м е ч а н и е 1 – Приведенное определение основано на определении термина «аттестованный эталонный материал» в соответствии с ГОСТ ISO GUIDE 35. «Аттестованный эталонный материал» - это общий термин, «аттестованные эталонные газовые смеси» - более подходит в данном случае.

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

П р и м е ч а н и е 2 – Понятие значения включает количественные признаки, такие как тождество или последовательность. Неопределенности для таких признаков могут быть выражены как вероятности.

П р и м е ч а н и е 3 – Действующие метрологические процедуры для производства и сертификации эталонных материалов (например, сертифицированных эталонных газовых смесей) приведены, в частности, в ГОСТ ISO GUIDE 34 и ГОСТ ISO GUIDE 35.

П р и м е ч а н и е 4 – Рекомендации по содержанию сертификатов приведены в ГОСТ ISO GUIDE 31.

3.11 **рабочий эталон (ГСО)**[1)] [working measurement standard (WMS)]: Рабочий эталон, который обычно используется для рутинной градуировки и для поверки средств измерений или измерительных систем.

[Международный словарь по метрологии [4], пункт 5.7]

П р и м е ч а н и е – В настоящем стандарте рабочий эталон, аттестованный по ЭС, используют для выполнения многократно повторяющейся градуировки или контроля качества (см. 6.7).

3.12 **прямое измерение** (direct measurement): Измерение, при котором отдельные компоненты и/или группы компонентов определяются путем сравнения с идентичными компонентами в эталонных газовых смесях (ЭС).

П р и м е ч а н и е – Допускается при проведении прямых измерений использовать ГСО с идентичными компонентами.

3.13 **косвенное измерение** (indirect measurement): Измерение, при котором отдельные компоненты и/или группы компонентов, которые сами не присутствуют в эталонных газовых смесях (ЭС), определяются с использованием относительных коэффициентов чувствительности, установленных по ЭС.

П р и м е ч а н и е – Допускается при проведении косвенных измерений использовать ГСО с неполным компонентным составом и значения относительных коэффициентов чувствительности, установленных по ГСО с полным компонентным составом.

3.14 **повторяемость** (repeatability): Близость между результатами последовательных измерений одной и той же измеряемой величины, осуществленных в одинаковых условиях измерений.

П р и м е ч а н и е 1 – Эти условия называются условиями повторяемости.

П р и м е ч а н и е 2 – Условия повторяемости включают в себя:

[1)] *В качестве рабочих эталонов в соответствии с ГОСТ 8.578 должны использоваться стандартные образцы состава утвержденного типа (ГСО). В качестве ГСО применяют стандартные образцы – имитаторы природного газа (ГСО–ИПГ) или стандартные образцы на основе природного газа магистрального (ГСО–ПГМ).*

- использование одной и той же процедуры измерений;

- проведение измерений одним и тем же наблюдателем;

- использование одного и того же измерительного прибора, применяемого в одних и тех же условиях;

- проведение измерений в одном и том же месте;

- повторение измерений в течение короткого периода времени.

П р и м е ч а н и е 3 – Повторяемость может быть выражена количественно через характеристики разброса результатов измерений.

[Руководство ИСО/МЭК 98-3 [2], пункт В.2.15 (приложение В)].

3.15 **рабочий диапазон** (working range): Ограниченный диапазон молярной доли, указанный для методов, описанных в настоящем стандарте.

3.16 **исходное значение молярной доли x*** (raw mole fraction, x*): Измеренное значение молярной доли каждого компонента до применения процедуры корректировки с целью приведения суммы значений молярной доли компонентов к единице.

П р и м е ч а н и е – Процесс корректировки суммы значений молярной доли компонентов к единице осуществляется путем нормализации, реже путем определения содержания метана по разности.

3.17 **откорректированное значение молярной доли** (processed mole fraction): Значение молярной доли каждого компонента после применения процедуры корректировки с целью приведения суммы значений молярной доли компонентов к единице.

П р и м е ч а н и е – Процесс корректировки суммы значений молярной доли компонентов к единице осуществляется путем нормализации, реже путем определения содержания метана по разности.

3.18 **бридж-компонент (**bridge component): Бридж-компонент, выбранный для согласования («бриджинга») результатов измерений содержания компонентов, полученных в ходе различных ступеней анализа.

П р и м е ч а н и е – Различие ступеней анализа может быть обусловлено применением двух или более вводов пробы и/или использованием двух или более детекторов.

3.19 **внутренняя нормализация** (conventional normalization): Нормализация, при которой сумма исходных значений молярной доли приведена к единице путем пропорциональной корректировки значений молярной доли всех определяемых компонентов.

П р и м е ч а н и е - Полное описание процедуры обычной нормализации приведено в 5.5 настоящего стандарта.

3.20 **нормализация среднего** (mean normalization): Метод нормализации, при ко-

тором результаты повторных анализов для каждого компонента усредняются для формирования среднего из ряда; эти средние значения затем нормализуются.

П р и м е ч а н и е - Обработка данных с помощью этого метода описана в 6.9.1 настоящего стандарта.

3.21 **пошаговая нормализация (**run-by-run normalization): Метод нормализации, при котором результаты каждого повторного анализа нормализуются независимо, и затем проводится нормализация полученных средних нормализованных значений.

П р и м е ч а н и е - Обработка данных с помощью этого метода описана в 6.9.3 настоящего стандарта.

4 Обозначения

4.1 Символы

a_z – коэффициенты функции регрессии (z = 0 , 1 , 2 или 3);

A – промежуточная матрица, построенная из Σ и B (см. приложение В);

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

b'_z – параметры функции регрессии, откорректированные после обычной градуировки (анализ типа 1);

$\bar{b}_z$ – средние параметры функции регрессии (по методу «нормализации среднего»);

B – матрица, содержащая ограничения (см. приложение В;

D – промежуточная матрица (см. приложение В);

H – промежуточная матрица, построенная из Y, D и Σ (см. приложение В);

k – коэффициент охвата;

K – относительный коэффициент отклика относительно сравнительного компонента;

n_{bc} – общее количество бридж-компонентов

$n_{\mathrm{du,bc}}$ – общее количество повторных измерений всех бридж-компонентов ($\sum_{i=1}^{n_{bc}}\left[n_{du(bc_i)}-1\right]$) (см. приложение В);

$n_{\mathrm{du}(\ldots)}$ – общее число повторяющихся измерений (бридж-компонента в круглых скобках) (см. приложение В);

n_i – общее число компонентов (определенных методами прямых и косвенных измерений, исключая «прочие компоненты»);

n_l – общее число ввода пробы (и, следовательно, общее число откликов);

p – давление;

P – параметр (см. приложение Н);

s – стандартное отклонение;

T – сумма ненормализованных значений молярной доли всех компонентов;

$u(...)$ – стандартная неопределенность (физической величины в круглых скобках);

$U(...)$ – расширенная неопределенность (физической величины в круглых скобках);

x – нормализованное значение молярной доли (см. приложение С);

x^* – исходное измеренное значение молярной доли;

x' – молярная доля, вычисленная при определении содержания метана по разности;

x^+ – молярная доля бридж-компонента;

$\hat{x}$ – установленное значение молярной доли (по градуировочной характеристике);

y – инструментальный отклик указанного аналита;

$\bar{y}$ – средний инструментальный отклик (по методу «нормализации среднего»);

$\hat{y}$ – откорректированный инструментальный отклик (по градуировочной характеристике);

Y – матрица, учитывающая ненормализованные значения молярной доли всех анализов (см. приложение В);

Z – матрица, содержащая окончательные нормализованные результаты измерений, полученные с использованием бридж-компонентов (см. приложение В);

$\bar{\delta}$ – среднее значение распределения ошибок от нелинейности;

μ – среднее (см. приложение Н);

Γ – критерий согласованности;

Σ – вариационно-ковариационная матрица входных данных (см. приложение В);

ω – общее число циклов (периодов) (см. приложение Н).

4.2 Нижние индексы

bc – бридж-компонент;

br – «бриджинг» (согласование);

cert – сертифицировано (установлено сертификатом на ЭС);

corr – откорректировано (путем введения поправочного коэффициента);

d1,d2 – детекторы (где d1 и d2 - два независимых детектора);

i – i–й компонент;

ind – компоненты или группы компонентов, анализируемые методом косвенных измерений;

inj – ввод пробы при атмосферном давлении (см. приложение F);

j – эталонный газ/смесь;

l – число вводов проб;

norm – нормализация;

o – отклик при первичной градуировке или оценке работоспособности;

oc – прочие компоненты;

ref – сравнительный (компонент или давление);

wms – рабочий эталон;

ε – период (см. приложение Н) (общее число периодов = ω).

5 Принципы анализа

5.1 Общие положения

Все значимые компоненты или группы компонентов, подлежащие определению в газовой пробе, физически разделяются методом газовой хроматографии (ГХ) и их молярная доля измеряется посредством сличения с данными градуировки, полученными при тех же условиях. Поэтому градуировочный(ые) газ(ы) и газовую пробу следует анализировать с помощью той же самой системы измерений и при тех же условиях.

Количественный анализ природного газа может быть осуществлен как в одну ступень, или посредством нескольких ступеней (которые могут быть связаны бридж-компонентом). Анализаторы могут работать в одном или двух режимах, в соответствии с используемыми начальными характеристиками и градуировками. Также есть различия в соответствии с тем, все ли компоненты отградуированы или некоторые из них измерены косвенным методом с использованием относительного коэффициента чувствительности. Сумма откорректированных значений молярной доли компонентов должна

быть равна единице; для достижения этого проводится нормализация исходных данных.

Три возможных метода работы описаны в 5.2.

П р и м е ч а н и е - Использование одноступенчатых или многоступенчатых методов анализа (с или без «бриджинга») неизбежно приводит к различным неопределенностям вычисленных значений молярной доли. В зависимости от требований к значению неопределенности, пользователь должен решить, какой метод наиболее подходит в данном случае.

5.2 Методы работы

5.2.1 Одноступенчатый метод анализа

Одноступенчатый метод анализа предусматривает возможность определения содержания компонентов путем одного ввода пробы с использованием одного детектора. Частным случаем одноступенчатого метода анализа является метод многоступенчатого анализа без «бриджинга», описанный в 5.2.3.

5.2.2 Многоступенчатый метод анализа с «бриджингом»

Метод многоступенчатого анализа основан на использовании различных систем (например, более чем один ввод пробы и/или детектор) для определения групп компонентов.

Важной характеристикой, которая отличает метод многоступенчатого анализа с «бриджингом» от метода одноступенчатого анализа, является то, что изменения объема пробы и/или чувствительности детектора могут колебаться в пределах групп компонентов. Для метода многоступенчатого анализа с «бриджингом» результаты измерений молярной доли компонентов различных групп объединяются, благодаря использованию компонента, определяемого на каждом детекторе (бридж-компонента). Соотношение откликов бридж-компонента и других компонентов определяется при каждом анализе, а значения отклика для компонентов других ступеней анализа корректируются с использованием соотношений откликов компонентов и бридж-компонента, установленных при градуировке. Таким образом, изменения откликов согласовываются для различных ступеней анализа и нормализация может быть применена таким же образом, как и в методике одноступенчатого анализа.

Компонент, выбранный в качестве бридж-компонента при одноступенчатом методе анализа, должен соответствовать следующим требованиям:

- отклики бридж-компонента должны быть зафиксированы с высокой прецизион-

ностью на каждом этапе анализа. Наименее точное из полученных значений прецизионности определяет уровень согласованности;

- хроматографический пик бридж-компонента должен быть удовлетворительно разделен с пиками других компонентов, как ожидаемыми, так и случайными (например, кислорода из воздуха), в каждом этапе анализа;

- отклик бридж-компонента на каждой ступени анализа должен быть близок к ожидаемому отклику определяемых компонентов в рабочем диапазоне.

В приложении В приведено описание альтернативного подхода к «бриджингу» с использованием многочленов Лагранжа. Этот подход может быть применен в том случае, когда невозможно соблюсти указанные выше требования к бридж-компоненту, и пользователь может подтвердить, что соблюдение рекомендаций приложения В дает приемлемые результаты.

5.2.3 Многоступенчатый метод анализа без «бриджинга»

Многоступенчатый метод анализа без «бриджинга» основан на измерении содержания групп компонентов с использованием различных систем (например, более чем один ввод пробы и/или детектор), но подходящих бридж-компонентов нет или они не доступны. В дальнейшем тексте настоящего стандарта данные, полученные этими методами, трактуются так же, как и данные, полученные одноступенчатым методом анализа, частным случаем которых являются методы многоступенчатых измерений без «бриджинга».

Системы, в которых обычно используется многоступенчатый метод анализа без «бриджинга», представляют собой быстродействующие, компактные («микро») газохроматографические системы.

Использование внутренней нормализации при многоступенчатом методе анализа без «бриджинга» может привести к завышенным значениям неопределенности вычисленных значений молярной доли. Поэтому пользователь должен детально рассмотреть возможность использования данного метода для обеспечения проведения анализа с необходимой точностью.

5.3 Режимы работы

В зависимости от вида анализатора, его характеристик и первичной градуировки могут быть выделены два различных режима работы.

Тип 1 режима работы предусматривает определение функции отклика с помощью

многоточечной градуировки по аттестованной эталонной газовой смеси (ЭС) с последующим регрессионным анализом. Эти градуировочные функции отклика затем используют для вычисления значений молярной доли компонентов в анализируемых пробах. Анализы по типу 1 не предполагают учета ошибок из-за нелинейности (см. 6.9.4).

Тип 2 режима работы допускает, что функция отклика и последующий анализ пробы осуществляются по регулярной градуировке с использованием единственного рабочего эталона (ГСО). Поскольку допускаемая функция отклика может отличаться от истинной, анализы по типу 2 могут иметь ошибки из-за нелинейности, которые оцениваются с помощью многоточечной градуировки в соответствии с [5] (см. 6.9.4).

5.4 Компоненты, определяемые методами прямых и косвенных измерений

Компонент, определенный методом прямых измерений, - это компонент, который присутствует в качестве аттестованного компонента в ЭС и молярная доли которого измеряется непосредственно по градуировке для этого компонента.

Компонент, определенный методом косвенных измерений, - это компонент, который отсутствует в качестве аттестованного компонента в ЭС, и его содержание определяется косвенно с использованием относительного коэффициента чувствительности. Молярная доля этих компонентов определяется путем сравнения площади пика косвенно определяемого компонента с площадью пика аттестованного компонента и применения соответствующего относительного коэффициента чувствительности (см. приложение D). Использование относительного коэффициента чувствительности (который имеет присущую ему неопределенность) увеличивает неопределенность измеренного значения молярной доли.

5.5 Нормализация

Нормализация - это способ обработки исходных значений молярной доли, который приводит сумму к единице с применением той же пропорциональной корректировки ко всем определяемым компонентам. Это наилучшим образом подходит к анализу природного газа, где основные, преобладающие неопределенности сильно коррелированы для всех компонентов, потому что они являются результатами тех эффектов, которые влияют на все компоненты (такие как изменения атмосферного давления или дрейф детектора).

Для смеси с n_i компонентов, включающих «прочие компоненты», нормализованное значение молярной доли *i*-го компонента вычисляют по формуле

$$x_i = \frac{x_i^*}{\sum_{i=1}^{n_i}} \cdot (1 - x_{oc}) \,. \qquad (1)$$

П р и м е ч а н и е – В приложении В приведено описание альтернативного подхода к «бриджингу» и нормализации.

6 Аналитические процедуры

6.1 Общие положения

Процесс создания хроматографической системы для анализа природного газа состоит из последовательных этапов, приведенных в 6.2 – 6.9. При этом до ввода системы в эксплуатацию выбирают подходящую опцию по этапу 4 (см. 6.5). На этапе 4 процесс настройки предусматривает либо первичную многоточечную градуировку (анализ по типу 1), при которой выходные данные этой градуировки используются при последующих анализах, либо оценку работоспособности (анализ по типу 2), при которой проводят одноточечную градуировку при нормальных условиях эксплуатации, а полученные данные используют для определения состава газа. Этапы первичной и одноточечной градуировки могут быть проведены повторно в последующей работе, например, при наличии значительных изменений в составе анализируемого газа, которые выводят его за пределы диапазона измерений, на который анализатор был отградуирован. Полная методика определения молярной доли (и соответствующей неопределенности, приведенной в ГОСТ 31371.2) для каждого компонента в смеси природного газа схематически приведена ниже в виде блок-схем на рисунках 1 и 2.

6.2 Этап 1 – Определение рабочего диапазона

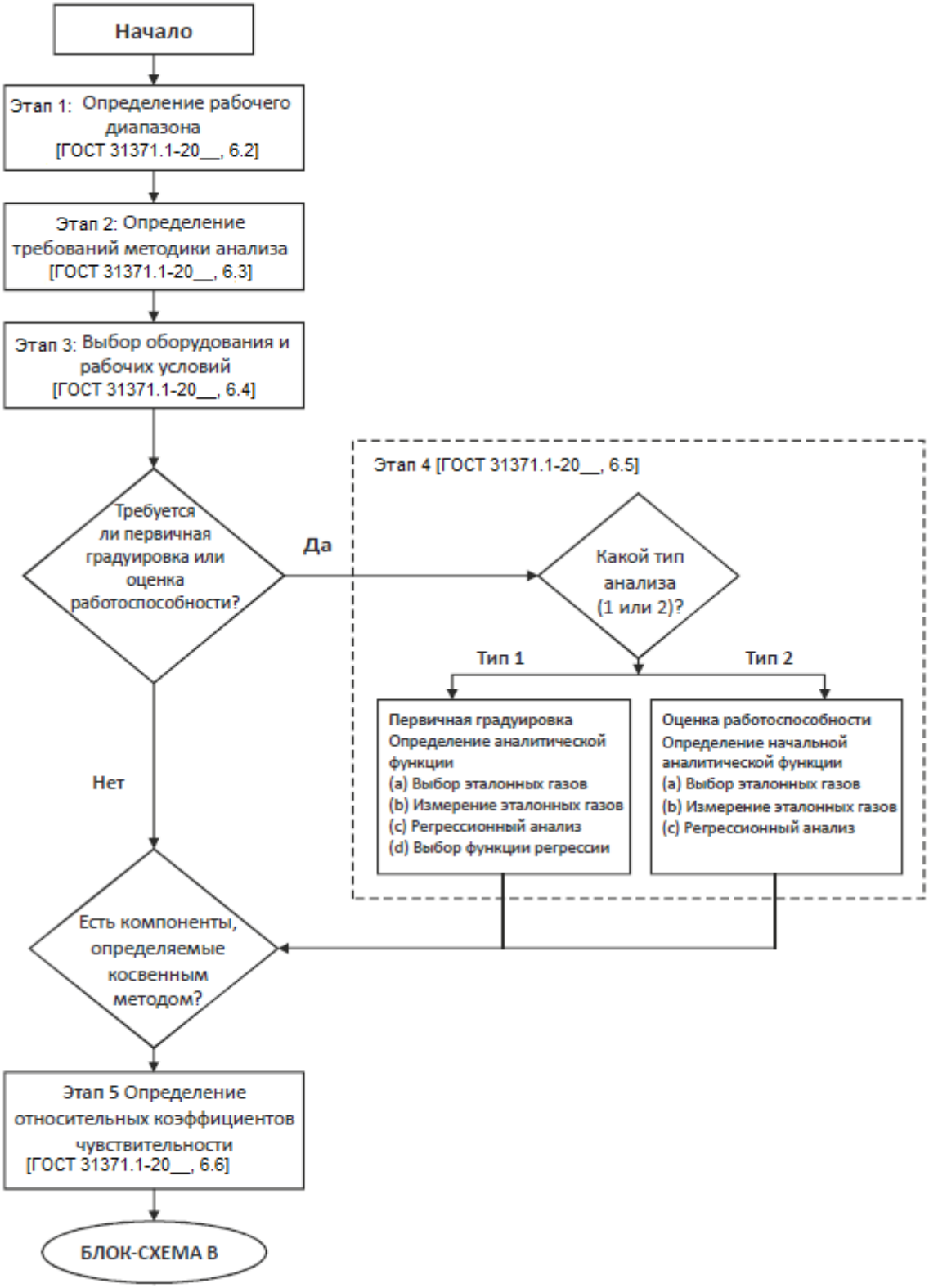
6.2.1 Рабочий диапазон для анализатора определяют, учитывая минимальное и максимальное значения молярной доли для всех анализируемых компонентов и оценивая значения молярной доли не измеряемых компонентов. Рабочий диапазон должен учитывать вероятные изменениях состава газа, подлежащего анализу.

6.2.2 Возможные изменения в составе анализируемого газа могут быть определены с помощью:

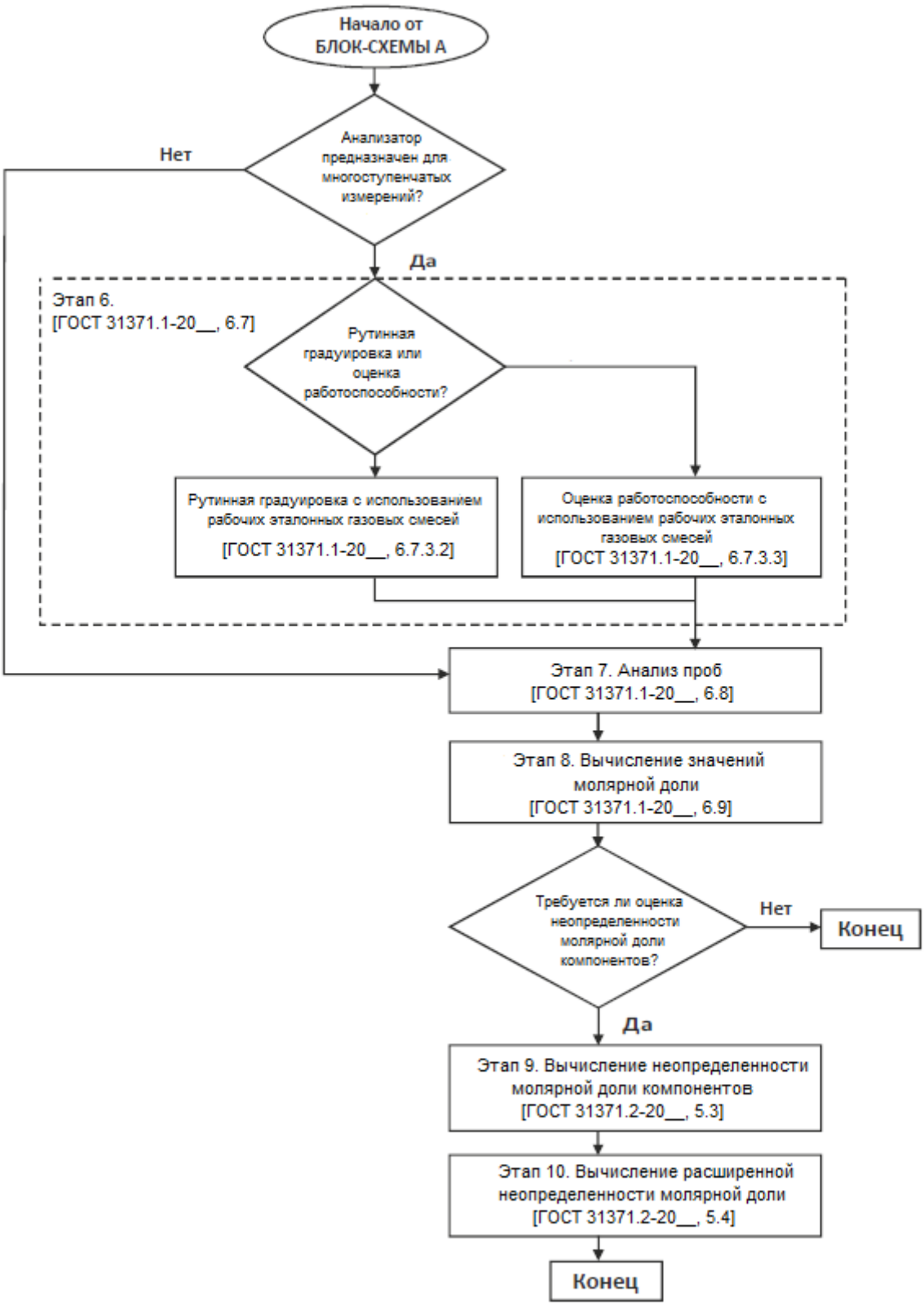
- оценки накопленных ранее данных, если они имеются;

- выполнения расширенного анализа некоторого количества репрезентативных образцов проб анализируемого газа, принимая во внимание возможные изменения состава;

- на основании спецификации продукции, поставляемой оператором сети снабжения.



Процедура определения молярной доли (и неопределенности в соответствии с ГОСТ 31371.2—20___) – Этапы 1 - 5
Рисунок 1



Процедура определения молярной доли (и неопределенности в соответствии с ГОСТ 31371.2—20___) – Этапы 6 - 10
Рисунок 2

6.2.3 Рабочий диапазон затем должен быть определен с учетом возможных изменений в составе анализируемого газа для каждого компонента:

- нижняя граница рабочего диапазона не превышает минимального ожидаемого значения молярной доли;
- верхняя граница рабочего диапазона не ниже максимального ожидаемого значения молярной доли.

6.2.4 Значения молярной доли не измеряемых (прочих) компонентов могут быть оценены на основе накопленных данных или результатов расширенного анализа.

6.3 Этап 2 - Определение требований аналитического метода

Требования к аналитическому методу определяют с учетом следующих аспектов:

- компоненты, определяемые методом прямых измерений, и (где нужно) неопределенности, либо по отдельным компонентам, либо по диапазонам;
- компоненты, определяемые методом косвенных измерений, и (где нужно) неопределенности, либо по отдельным компонентам, либо по диапазонам;
- компоненты, определяемые как группы и (где нужно) неопределенности;
- не измеряемые компоненты, для молярной доли которых используются постоянные значения (константы);
- используется ли бридж-компонент для метода многоступенчатого анализа (и, если это так, выберите компонент(ы), который будет использован в качестве бридж-компонента);
- проводится ли обратная продувка или нет;
- какие-либо влияющие компоненты.

П р и м е ч а н и е – Типичные значения неопределенности результатов анализа для различных конфигураций лабораторных и потоковых хроматографов приведены в ГОСТ 31371.3 и последующих частях стандарта.

6.4 Этап 3 – Выбор оборудования и рабочих условий

Выбирают необходимое оборудование и рабочие условия. ГОСТ 31371.3 описывает методы анализа, которые могут быть применены вместе с настоящим стандартом. Другие регламентированные методы могут применяться вместе с ГОСТ 31371.3 и последующими частями стандарта.

Выбирают метод подготовки и ввода пробы:

- проба природного газа отобрана в баллон, который подсоединяется к крану ввода пробы в хроматограф; или

- природный газ непрерывно отбирается из газопровода и проходит через кран подачи пробы хроматографа, который используется для ввода представительной пробы в хроматограф.

Указания по отбору пробы подробно описаны в ГОСТ 31370.

П р и м е ч а н и е – Особое внимание следует уделить предотвращению конденсации более тяжелых компонентов - для подробной информации о транспортировке градуировочных газов и газовых смесей см. ИСО 16664 [6] *и приложение К.*

Если первичная градуировка или оценка работоспособности не требуются, и если прибор будет использоваться для рутинных измерений, переходят к оценке работоспособности или рутинной градуировке [см. 6.7, этап 6].

Если первичная градуировка или оценка работоспособности не требуются, и если анализатор будет использоваться только для проведения одноступенчатого анализа, приступают к анализу смесей неизвестного состава [см. 6.8, этап 7].

6.5 Этап 4 – Градуировочные характеристики (первичная градуировка или оценка работоспособности)

6.5.1 Общие положения

Для анализа по типу 1 определение градуировочных характеристик принимает форму первичной градуировки, при которой коэффициенты $b_{z,i}$ аналитической функции определяют для каждого компонента. Так как аналитическая функция определена точно, никаких ошибок от нелинейности не возникает. При рутинной работе коэффициенты аналитической функции впоследствии могут корректироваться путем умножения на коэффициент пересчета [см. 6.7, этап 6].

При анализе по типу 2 аналитическая функции анализатора принимается имеющей первый порядок с пересечением в нулевой точке (т.е. b_0, b_2 и b_3 равны нулю), и эта принятая аналитическая функция в последующем периодически корректируется по результатам анализа рабочего эталона [см. 6.7, этап 6]. Принятие в качестве аналитической функции уравнения первого порядка с пересечением в нулевой точке может привести к ошибкам от нелинейности, и целью оценки работоспособности системы является оценка вклада ошибки от нелинейности, что позволит, в свою очередь, провести оценку пригодности системы для проведения измерений и, в случае необходимости,

провести корректировку вычисленных значений молярной доли (см. 6.9.4). Если неопределенность значений молярной доли вычисляют с применением ГОСТ 31371.2, эта ошибка от нелинейности должна быть включена в бюджет неопределенности.

6.5.2 Частота

Первичная градуировка или оценка работоспособности должны осуществляться в следующих ситуациях:

- сразу после первоначальной установки системы поставщиком;
- сразу после ввода в эксплуатацию после замены основной части системы, например, дозирующего устройства, колонки или детектора;
- сразу после ввода в эксплуатацию после отрицательного результата контроля качества системы [см. 6.7, этап 6];
- интервалы времени между градуировками, которые, как было установлено, являются приемлемыми, например, не более 12 месяцев.

6.5.3 Выбор эталонных газов

Для определения функций регрессии должно быть выбрано соответствующее количество аттестованных эталонных газовых смесей (ЭС). Это зависит от накопленного опыта эксплуатации рассматриваемой газохроматографической системы:

- если первичная градуировка не проводилась, или полиномы отклика не были установлены эквивалентной методикой, то необходимо выбрать минимум семь ЭС для построения регрессионных кривых третьего порядка;
- если начальная первичная градуировка (или эквивалентная методика) показала, что регрессионные кривые могут быть смоделированы полиномиальной функцией первого или второго порядка, то для последующих первичных градуировок должно быть выбрано соответствующее количество ЭС.

«Соответствующее количество» ЭС может быть принято равным трем в случаях, когда ни один компонент не показал полином отклика выше первого порядка, и пяти – в случаях, когда ни один компонент не показал полином отклика выше второго порядка.

Выбирают ЭС, подходящие для рабочего диапазона каждого компонента (как указано в 6.2). Это возможно, используя набор многокомпонентных смесей с различными значениями молярной доли компонента, определенными методом прямых измерений.

Выбранные ЭС могут быть многокомпонентными или бинарными смесями с соответствующей неопределенностью и должны всегда соответствовать назначению (см. ИСО 6143 [7] и ИСО 6142 [8]), т. е. неопределенность каждого компонента должна быть

достаточно мала, чтобы обеспечить приемлемую небольшую конечную неопределенность, полученную после составления бюджета неопределенности.

П р и м е ч а н и е - Невозможно приготовить смесь с самым высоким или самым низким значением молярной доли для каждого компонента, поэтому большинство многокомпонентных ЭС будут иметь состав, отличающийся от «реальных» смесей природного газа. В том случае, если смеси стабильны при хранении и эксплуатации, это не создаст проблемы.

ЭС обычно аттестуются с расширенными неопределенностями с коэффициентом охвата k, равным 2. Поэтому коэффициент охвата 2 должен использоваться в качестве варианта по умолчанию при отсутствии каких-либо других указаний.

6.5.4 Анализ эталонных газов

Проводят анализ каждого ЭС. Рекомендуется проводить как минимум 10 анализов для каждого эталонного газа, чтобы средние значения отклика и их стандартные неопределенности были определены с требуемой точностью.

П р и м е ч а н и е – Неопределенности, указанные в данном пункте, не используются в данной части стандарта, но должны использоваться в ГОСТ 31371.2 для оценки неопределенности молярной доли компонентов.

В зависимости от количества повторных измерений «неопределенность неопределенности» среднего значения (то есть относительное стандартное отклонение стандартного отклонения от среднего значения) может быть неожиданно большим: для 10 измерений – 24 % [см. Руководство по ИСО/МЭК 98-3 [2], подраздел Е.4.3 (приложение Е)]. Поэтому не рекомендуется использовать меньшее количество повторных измерений при определении стандартного отклонения среднего значения.

Индивидуальные оклики от каждого компонента в каждом ЭС, полученные при повторных измерениях, представляют в виде таблицы. Полученные данные могут быть проверены на наличие выбросов с использованием подходящего критерия выбросов [см. Руководство по ИСО/МЭК 98-3 [2], (приложение Е)]. Если обнаружены выбросы, данные должны быть изучены; выбросы должны быть исключены, только если для этого имеются обоснованные технические причины.

6.5.5 Регрессионный анализ

6.5.5.1 Введение в регрессионный анализ

Настоятельно рекомендуется провести анализ с использованием обобщенного метода наименьших квадратов (МНК). Анализ МНК, который соответствует стандарту ИСО 6143 [7], требует определения неопределенностей входных данных и выполнения регрессии, взвешенной с учетом этих неопределенностей. Значение молярной доли

каждого компонента вычисляется отдельно в соответствии с его неопределенностью. Поэтому обобщенный МНК следует использовать, если впоследствии для оценки неопределенности молярной доли компонентов будет использоваться ГОСТ 31371.2.

Для случаев, когда неопределенности молярной доли компонентов (и, следовательно, соответствия ГОСТ 31371.2) не требуются, проводится либо обобщенный МНК с нулевыми (или пренебрежимо малыми) входными неопределенностями, либо простой анализ МНК.

Однако, даже если оценка неопределенности молярной доли компонентов не требуется, рекомендуется использование обобщенного МНК. Это дает наиболее надежное определение молярной доли компонентов.

6.5.5.2 Анализ обобщенным методом наименьших квадратов

Вычисление коэффициентов аналитической функции (первичная градуировка):

$$x_i^* = b_0 + b_1 y_1 + b_2 y_2^2 + b_3 y_3^3 \qquad (2)$$

или вычисление градуировочной функции (оценка работоспособности):

$$y_i = a_0 + a_1 x_{\text{cert},i} + a_2 x_{\text{cert},i}^2 + A_3 x_{\text{cert},i}^3 \qquad (3)$$

проводят с использованием регрессионного анализа с применением следующих входных данных:

- содержание компонента в ЭС (выраженное как аттестованное значение молярной доли), x_{cert};

- стандартные неопределенности содержания компонента в ЭС, $u(x_{\text{cert,i}})$ (требуются, когда неопределенности вычислены с применением ГОСТ 31371.2);

- средние значения откликов на содержание компонента в ЭС, $\bar{y}_{\text{cert},i}$;

- стандартные неопределенности средних откликов, $u(\bar{y}_{\text{cert},i})$, вычисленные как СКО среднего из ряда полученных откликов (требуются, когда неопределенности вычислены с применением ГОСТ 31371.2).

Если необходимо введение поправки на атмосферное давление, то для регрессионного анализа отклики предварительно корректируют путем умножения на соответствующий поправочный коэффициент по давлению. В приложении F приведены рекомендации по корректировке влияния атмосферного давления.

Если используют метод многоступенчатого анализа с «бриджингом» (см. 5.2.2), средний отклик на содержание анализируемого компонента вычисляют как среднее из

откликов, полученных от второго или последующих детекторов, умноженное на отношение откликов бридж-компонента и определяемого компонента, зафиксированных от первого детектора к полученному от второго или последующего детекторов по формуле (4)

$$\bar{y}_i = \bar{y}_{\mathrm{d2},i} \cdot \frac{y_{\mathrm{d1},bc}}{y_{\mathrm{d2},bc}}. \qquad (4)$$

При необходимости стандартные неопределенности средних откликов, определенных по формуле (4), вычисляют как стандартное отклонение среднего из полученной совокупности данных.

Затем путем регрессионного анализа вычисляют параметры функции регрессии. Как описано в 6.5.5.1, настоятельно рекомендуется применение обобщенного МНК. Соответствующее программное обеспечение для выполнения такого анализа описано в приложении G.

В некоторых особых случаях значения неопределенностей могут быть относительно велики. В этих случаях неопределенность исходных компонентов может быть оценена простым МНК. Неопределенность, возникающая в результате регрессионного анализа должна соответствовать ИСО/МЭК 98-3 [2]. Пример контроля уровня неопределенности, основанный на знании неопределенностей, присущих аттестованным эталонным смесям, результатам анализа, а также данным об угле наклона градуировочной кривой, приведен в приложении Н.

Для тех случаев, когда неопределенности молярной доли компонента (в соответствии с ГОСТ 31371.2) не требуются, рекомендуется применять либо обобщенный МНК с нулевыми (или ничтожно малыми) входными неопределенностями, либо простой МНК. Даже в том случае, если оценка неопределенности значений молярной доли компонентов не требуется, рекомендуется использование обобщенного МНК с определенными входными неопределенностями, когда это возможно. Это дает наиболее надежное определение молярной доли компонентов.

6.5.5.3 Анализ простым методом наименьших квадратов

Простой МНК-анализ требует, чтобы были определены в качестве входных параметров только x_{cert} и $y_{\mathrm{cert},i}$, описанные в 6.5.5.2. В случае необходимости должны быть введены поправки на атмосферное давление и/или «бриджинг», как описано в 6.5.5.2. Соответствующее программное обеспечение для выполнения анализа простым МНК общедоступно.

6.5.6 Выбор функции регрессии

При регрессионном анализе должны быть использованы полиномиальные функции, и коэффициенты должны быть определены в соответствии с методикой, описанной в ИСО 6143 [7] (если используется обобщенный МНК) или с использованием подходящего программного обеспечения (если используется простой МНК).

П р и м е ч а н и е 1 – Рекомендации этого раздела относятся к использованию обобщенного МНК для определения функций регрессии. Простой МНК можно использовать для определения соответствующего порядка полиномиальной функции путем проведения статистического теста, например, последовательного F-теста [9].

Порядок полинома для каждого компонента должен быть выбран с учетом следующих допущений:

- простейшая функция, дающая адекватное соответствие с данными, позволяющая избежать описания отклика прибора излишне сложной функцией;
- минимальное число точек градуировки, рекомендованных для разных типов функций, полагают равным трем для функции первого порядка, пяти — для функции второго порядка, и семи — для функции третьего порядка;
- кривизна регрессионной функции может быть описана членом второго (а, возможно, и третьего) порядка. Если ни одна из этих функций не подходит, это может означать наличие проблемы с методикой или оборудованием;
- наличие максимума или минимума на графике вычисленных значений молярной доли в зависимости от отклика внутри рабочего диапазона свидетельствует о наличии проблем.

Функции второго и более высоких порядков следует применять с осторожностью. В основном, хроматографические детекторы, применяемые для анализа природного газа (по ДТП или ПИД), имеют линейные характеристики отклика. Нелинейные отклики чаще всего наблюдаются для метана вызвано перегрузкой детектора из-за очень большого значения молярной доли, или для других газов около их пределов обнаружения.

П р и м е ч а н и е 2 – Использование одного ЭС для первичной градуировки прибора не даст возможности идентифицировать правильную форму для функции регрессии. Применение этого подхода означает, что неопределенность не может быть определена и находится вне сферы рассмотрения настоящего стандарта.

Для i-го компонента в каждой точке градуировки требуется удовлетворительная подгонка с использованием последующей тестовой процедуры. Для каждой экспери-

ментальной точки градуировки (x_i, y_i) вычисляется скорректированная точка градуировки ($\hat{x}_i, \hat{y}_i$) как побочный результат регрессионного анализа, использованного для определения функции регрессии. Координаты $\hat{x}_i$ и $\hat{y}_i$ уточненной точки градуировки являются оценками действительных содержания и отклика для компонента ЭС. При построении кривая отклика проходит через уточненные точки градуировки. Выбранная модель отклика обоснованно соответствует совокупности данных градуировки, если для каждой градуировочной точки (l=1, 2, ... n_i) выполняются следующие условия

$$\left|\hat{x}_{i,l} - x_{i,l}\right| \le ku(x_{i,l}) \quad \text{и} \quad \left|\hat{y}_{i,l} - y_{i,l}\right| \le ku(y_{i,l})$$

П р и м е ч а н и е 3 - В большинстве случаев это условие равнозначно требованию того, чтобы рассчитанная кривая отклика проходила через каждый экспериментальный «градуировочный прямоугольник», $\left[x_{i,l} \pm ku(x_{i,l}),\ y_{i,l} \pm ku(y_{i,l})\right]$, основанный на расширенной неопределенности $U=ku$. Для этого теста используется коэффициент охвата k=2.

Если проверочный тест модели проходит неудовлетворительно, одним из возможных вариантов дальнейших действий является использование других моделей отклика до тех пор, пока найдется модель, соответствующая совокупности данных градуировки. Другим возможным вариантом является проверка, и возможно, исправление, данных градуировки.

Для эффективной проверки соответствия ожидаемой функции регрессии, вычисляют меру критерия согласия, Г, определяемую как максимальное значение взвешенных разностей между координатами измеренных и уточненных точек градуировки (l=1,2, ... ni):

$$\left|\hat{x}_{i,l} - x_{i,l}\right| / ku(x_{i,l}) \text{ и } \left|\hat{y}_{i,l} - y_{i,l}\right| / ku(y_{i,l})$$

Функция является приемлемой, если Г $\le$ 2.

Если несколько функций считаются приемлемыми, для использования выбирается функция с наименьшим количеством параметров.

Каждая рассчитанная кривая отклика должна быть визуально проверена. Эта визуальная проверка необходима для выявления «несущественных корреляций», которые могут возникнуть, если они не были обнаружены при локальной проверке кривой, установленной по точкам градуировки. Такие несущественные корреляции могут возникать с полиномиальными функциями отклика, которые проявляются в виде немонотонного поведения с хорошим локальным соответствием. Другой случай появления

ошибок корреляции может произойти, если по ошибке для одной из точек неопределенность очень мала. Тогда этой точке градуировки неверно придается очень большой вес. Следовательно, кривая отклика принудительно проходит через эту точку с меньшим отклонением по сравнению с заданным отклонением для других градуировочных точек.

6.6 Этап 5 - Относительные коэффициенты чувствительности

Если ни один компонент не измерен методом прямых измерений, этот этап пропускается при настройке анализатора.

Относительные коэффициенты чувствительности для групп компонентов, определенных косвенным методом, приведены в приложении D. Если группа компонентов, например, C_{6+}, определяется косвенным методом, расширенный анализ типовой пробы должен применяться для определения общей суммы C_{6+}, а также сравнительного компонента, например, пропана или н-бутана. Последующее сравнение площади сравнительного компонента и отклика группы компонентов позволяет вычислить относительный коэффициент чувствительности.

П р и м е ч а н и е 1 – Применение относительного коэффициента чувствительности (который имеет присущую ему неопределенность) увеличивает неопределенность измеренного значения молярной доли.

П р и м е ч а н и е 2 – Применение относительного коэффициента чувствительности «нормального» C_n-изомера для фракции C_{n+}, где n – число атомов углерода, может вносить значительную систематическую ошибку.

6.7 Этап 6 — Рутинная градуировка/оценка работоспособности

6.7.1 Общие положения

При рутинной градуировке проводят периодический ввод рабочего эталона (ГСО) для того, чтобы исправить коэффициенты аналитических функций (анализы по типу 1) или обновить коэффициенты bi предполагаемой аналитической функции (анализ по типу 2).

П р и м е ч а н и е 1 – ГСО может иметь состав, отличающийся от состава ЭС, используемых на этапе 4 (см. 6.5).

Оценка работоспособности обеспечивается путем периодической подачи рабочих эталонов (ГСО) для определения стабильности измерительной системы в течение времени в соответствии с руководством, представленным в разделе 7. Должны быть

приняты соответствующие меры для восстановления значений коэффициентов, если работоспособность системы не отвечает установленным требованиям.

Для рутинной работы при проведении анализа по типу 1 коэффициенты аналитической функции (определенные на этапе 4, см. 6.5) в последующем корректируются умножением на масштабный коэффициент. Масштабный коэффициент определяется как отношение отклика компонента ГСО, полученного сразу после первичной градуировки, к текущему значению отклика компонента ГСО в соответствии с формулой (5)

$$b'_{z,i} = b_{z,i} \cdot \frac{y_{0,i,\text{ГСО}}}{y_{i,\text{ГСО}}}. \qquad (5)$$

Формула (5) описывает широко распространенный подход для коррекции коэффициентов аналитической функции. Другие подходы для коррекции также могут применяться, но только если пользователь может подтвердить, что они больше подходят для его прибора.

В ходе анализа по типу 2 аналитическая функция прибора предположительно имеет первый порядок с пересечением в нуле (то есть b_0, b_2 и b_3 равны нулю), и эту предполагаемую аналитическую функцию в последующем периодически уточняют посредством обычной градуировки (то есть анализом ГСО) согласно формуле (6)

$$b_{1,i} = \frac{x_{i,ГСО}}{y_{i,ГСО}}. \qquad (6)$$

Примечание 3 - $b_{1,i}$ — это величина, обратная «фактору отклика».

6.7.2 Частота

Рутинная градуировка и ее доверительный интервал качества зависит, в основном, от измерительной системы и условий измерений. Поэтому невозможно дать общее значение, но интервал должен быть определен с использованием одной из следующих процедур:

- если не установлен номинальный интервал периодической градуировки/контроля качества, система должна быть отградуирована, затем протестирована и должна функционировать без дальнейшей градуировки и корректировки, до тех пор, пока эффективность работы системы не будет отвечать установленным требованиям. Как только интервал времени до отказа системы установлен, интервал периодической градуировки/оценки работоспособности устанавливают более коротким по сравнению с интервалом времени до отказа системы;

- если номинальный интервал периодической градуировки/ оценки работоспособности был установлен, система должна быть отградуирована, затем протестирована и должна функционировать без дальнейшей градуировки и корректировки до тех пор, пока номинальный интервал периодической градуировки/ оценки работоспособности будет превышен. В случае если эффективность работы системы отвечает требованиям, номинальный интервал может быть выбран для применения. Если эффективность работы системы не отвечает требованиям в течение номинального интервала, тогда в качестве этого интервала должен быть выбран более короткий период, в течение которого требования были бы выполнены. На практике интервалы между периодическими градуировками или оценкой работоспособности могут варьироваться от нескольких дней (меньше недели) до одного года.

6.7.3 Процедура

6.7.3.1 Общие положения

Выполняют необходимое число вводов пробы рабочих эталонов (ГСО). Если должна вводиться поправка на атмосферное давление, корректируют средние значения откликов умножением на поправочный коэффициент давления (см. приложение F). Определяют средний отклик анализатора на каждый компонент.

6.7.3.2 Рутинная градуировка

При проведения анализа по типу 1 коэффициенты аналитической функции для каждого компонента, полученные при первичной градуировке, корректируют умножением на отношение текущего среднего значения отклика компонента ГСО к среднему значению отклика компонента ГСО, полученному при первичной градуировке.

При проведении анализа по типу 2 коэффициент предполагаемой аналитической функции обновляют.

6.7.3.3 Контроль качества

Контроль качества выполняют, используя официальную методику контрольных карт. Руководство по контролю качества приведено в приложении Н.

6.8 Этап 7 — Анализ проб

Способ выполнения анализа проб природного газа будет зависеть от того, каким образом смесь отобрана и подана в анализатор.

Если проба природного газа была отобрана в баллон, а затем пробы газа поданы из баллона в анализатор, то рекомендуется провести десять анализов (см. коммента-

рии о числе повторных анализов в 6.5.4). Если анализатор работает под статистическим контролем, то может быть проведено меньшее число измерений, и неопределенности оцениваются, исходя из первоначальных статистических данных. Таким способом обычно работают лабораторные анализаторы.

Если проба природного газа, подаваемая в анализатор, была взята из источника, где состав газа может меняться со временем (например, из трубопровода природного газа), или когда количество пробы мало, невозможно выполнить повторные анализы газовой пробы. В этом случае анализатор должен работать в рамках статистического контроля, и СКО для вычисления неопределенностей значений молярной доли компонента должно быть определено предварительно. В таком режиме обычно работают потоковые анализаторы.

П р и м е ч а н и е – В последнем случае (когда повторные анализы невозможны) результаты существующих двух методов, рассмотренных на этапе 8 (6.9) — «метод нормализации среднего» и «метод пошаговой нормализации» — сходятся. Формулы (6) и (17) (вычисление средних значений молярной доли) затем становятся идентичными. Если вычисляются неопределенности значений молярной доли, то формулы (5) и (16) в ГОСТ 31371.2 также становятся идентичными.

Рекомендуется, чтобы требуемые данные по СКО были получены, исходя из данных первичной градуировки. Тем не менее, так как СКО тесно связано со значением молярной доли, может быть приемлемым получение СКО из повторных измерений ГСО (используемого в целях статистического контроля), если состав ГСО близок к составу анализируемого газа.

6.9 Этап 8 — Вычисление молярной доли компонента

6.9.1 Общие положения

Существует несколько методик обработки данных $y_{i,l}$, которые могут быть использованы для вычисления значений молярной доли. Две наиболее распространенные методики приведены ниже:

a) нормализация среднего: Результаты повторных анализов для каждого компонента усредняют для получения среднего в ряду, а затем проводят нормализацию. Обработка данных этим методом описана в 6.9.2;

b) пошаговая нормализация: Результаты каждого повторного анализа нормали-

зуют независимо; затем вычисляют среднее из этих нормализованных значений. Обработка данных этим методом, описанная в 6.9.3, приводит к значениям y_i, для каждого анализа.

П р и м е ч а н и е – При нормализации происходит корректировка влияния изменения атмосферного давления, т.е. коррекция средних значений откликов компонентов пробы при изменениях атмосферного давления (см. приложение F) не нужна.

6.9.2 Вычисление молярной доли компонента с применением методики нормализации среднего

6.9.2.1 Методы одноступенчатого и многоступенчатого анализа без «бриджинга»

Вычисление молярной доли компонента с применением методики «нормализации среднего» проводят по формуле (7)

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{l=1}^{l=n_l} y_{i,l}}{n_l}. \qquad (7)$$

6.9.2.2 Метод многоступенчатого анализа с «бриджингом»

При использовании метода многоступенчатого анализа с «бриджингом» (см. 5.2.2) отклик для каждого компонента вычисляют как отклик, полученный от второго или последующего детектора, умноженный на отношение отклика на бридж-компонент с первого детектора к отклику, полученному со второго или последующего детектора, по формуле (8)

$$y_i = y_{d2,i} \cdot \frac{y_{\mathrm{d1,bc}}}{y_{\mathrm{d2,bc}}}. \qquad (8)$$

6.9.2.3 Вычисление исходных значений молярной доли

Исходные значения молярной доли вычисляют, исходя из средних откликов и либо градуировочной функции (анализ по типу 1), либо предполагаемой градуировочной функции (анализ по типу 2), по формуле (9)

$$x_i^* = \bar{b}_{0,i} + \bar{b}_{1,iyi} + \bar{b}_{2,1yi}^2 + b_{3,iyi}^3. \qquad (9)$$

Коэффициенты градуировочной функции $b_{z,i}$ являются оценками $\bar{b}_{z,i}$. Для анализа по типу 2 коэффициенты b_o, b_2 и b_3 равны нулю.

При рутинной градуировке используют последнее откорректированное значение коэффициентов аналитической функции (анализ по типу 1) или последний уточненный коэффициент отклика (анализ по типу 2) [см. 6.7, этап 6].

6.9.2.4 Компоненты, определяемые косвенным методом

При использовании методов одноступенчатого или многоступенчатого анализа исходные значения молярной доли компонентов пробы, определяемых косвенным методом, вычисляют по формуле (10)

$$x^*_{\mathrm{ind},i} = K_i \cdot \frac{y_{\mathrm{ind},i}}{y_{\mathrm{ref}}} \cdot x^*_{\mathrm{ref}} \,. \qquad (10)$$

Относительные коэффициенты отклика K_i для ПИД и детекторов по теплопроводности приведены в приложении D. Измерение молярной доли компонентов методом косвенных измерений обоснованно только в том случае, если неопределенности, присущие относительным коэффициентам отклика, оценены правильно.

6.9.2.5 Нормализация

Нормализованные значения молярной доли вычисляют по формуле (11)

$$x_i = (1 - x_{oc}) \cdot \frac{x_i^*}{T} \,, \qquad (11)$$

где, для методов одноступенчатого или многоступенчатого анализа без «бриджинга»

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

для метода многоступенчатого анализа измерений с «бриджингом»

$$T = \sum_{i=1}^{\mathrm{bc}_1} x_i^* + \sum_{i=\mathrm{bc}_1+1}^{\mathrm{bc2}} x_i^* + \ldots \sum_{i=\mathrm{bc}_m+1}^{n_i} x_i^* \,,$$

где m — число бридж-компонентов ($\mathrm{bc_i}$, $\mathrm{bc_2}$,...$\mathrm{bc_m}$).

6.9.3 Вычисление значений молярной доли компонента с применением методики «пошаговой нормализации»

6.9.3.1 Основные положения

Процедура вычисления значений молярной доли компонента с применением методики «пошаговой нормализации» описана в 6.9.3.2 – 6.9.3.6.

6.9.3.2 Метод многоступенчатого анализа с «бриджингом»

Если применяют метод многоступенчатого анализа с «бриджингом» (см. 5.2.2), то отклик для каждого компонента вычисляют как отклик, полученный от второго или последующего детектора, умноженный на отношение отклика на бридж-компонент с первого детектора к отклику, полученному со второго или последующего детекторов

$$y_{i,l} = y_{\mathrm{d2},i,l.} \cdot \frac{y_{\mathrm{d1,bc},l}}{y_{\mathrm{d2,bc},l}} \,. \qquad (12)$$

6.9.3.3 Вычисление исходных значений молярной доли

Исходные значения молярной доли вычисляют для серии вводов неизвестной пробы, используя либо градуировочную функцию (анализ по типу 1), либо предполагаемую градуировочную функцию (анализ по типу 2) по формуле (13)

$$x_{i,l}^{*} = b_{0,i} + b_{1,i} y_{i,l} + b_{2,i} (y_{i,l})^2 + b_{3,i} (y_{i,l})^3 . \qquad (13)$$

Коэффициенты градуировочной функции bz,i являются оценками bz,i,l. Для анализов по типу 2 коэффициенты b_0, b_2 и b_3 равны нулю.

При рутинной градуировке используют последнее откорректированное значение коэффициентов аналитической функции (анализ по типу 1) или последний уточненный коэффициент отклика (анализ по типу 2) [см. 6.7, этап 6].

6.9.3.4 Компоненты, определяемые методом косвенных измерений

При использовании методов одноступенчатого или многоступенчатого анализа исходный значения молярной доли компонентов пробы, определяемых методом косвенных измерений, вычисляют по формуле (14)

$$x_{\mathrm{ind},i}^{*} = K_i \cdot \frac{y_{\mathrm{ind},i}}{y_{\mathrm{ref}}} \cdot x_{\mathrm{ref}}^{*} . \qquad 14)$$

Относительные коэффициенты отклика K_i для ПИД и ДТП приведены в приложении D. Измерение молярной доли компонентов методом косвенным измерений обоснованно только в тех случаях, если неопределенности, присущие относительным коэффициентам отклика, оценены правильно.

6.9.3.5 Нормализация

Нормализованные значения молярной доли вычисляют по формуле (15)

$$x_{i,l} = (1 - x_{oc}) \cdot \frac{x_{i,l}^{*}}{T_l} , \qquad (15)$$

где $$T_l = \sum_{i=1}^{n_i} x_{i,l}^{*} ;$$

для метода многоступенчатого анализа с «бриджингом»

$$T_l = \sum_{i=1}^{\mathrm{bc}_1} x_{i,l}^{*} + \sum_{i=\mathrm{bc}_1+1}^{\mathrm{bc2}} x_{i,l}^{*} + \ldots \sum_{i=\mathrm{bc}_m+1}^{n_i} x_{i,l}^{*} ,$$

где m — число бридж-компонентов (bc_i, bc_2,...bc_m).

6.9.3.6 Вычисление средних значений молярной доли

Средние значения молярной доли вычисляют по формуле (16)

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{i=1}^{l=n_l} x_{i,l}}{n_l}. \qquad (16)$$

6.9.4 Ошибки от нелинейности (анализ по типу 2)

При проведении анализов по типу 2 могут возникать ошибки, вызванные нелинейностью, обусловленные разностью между действительным и предполагаемым откликом детектора анализатора. Такие ошибки нелинейности зависят от состава рабочего эталона, состава неизвестной (анализируемой) пробы и вида отклика (т.е. градуировочной функции, определенной при проверке характеристик аналитической системы).

Ошибки от нелинейности могут быть определены при анализе двух или более аттестованных ЭС с составом, выбранным надлежащим образом, или путем вычисления серии гипотетических составов, ГСО и градуировочной функции, определенной во время проверки характеристик аналитической системы.

В идеальном случае анализатор должен быть настроен так, чтобы среднее значение, $\bar{\delta}_i$, распределения ошибок от нелинейности $\delta(x_i^*)$, определенное в рамках рабочего диапазона, было близко к нулю. В таких случаях не следует применять корректировку. Если требуется оценка неопределенности значений молярной доли компонента, неопределенность поправочного коэффициента включают как дополнительное слагаемое в бюджет неопределенности; см. ГОСТ 31371.2, формулы (3) и (14).

Процедура исправления ошибок от нелинейности заключается в определении распределения этих ошибок для ряда гипотетических составов, соответствующих рабочему диапазону прибора. Вычисляют среднее значение ошибки от нелинейности для распределения и, если оно не близко к нулю, применяют поправочный коэффициент, вычисленный по формуле (17) для метода нормализации среднего и по формуле (18) для метода пошаговой нормализации

$$x_{i,\text{корр}}^* = x_i^* - \bar{\delta}_i, \qquad (17)$$

$$x_{i,l,\text{корр}}^* = x_{i,l}^* - \bar{\delta}_i. \qquad (18)$$

Значение будет зависеть от того, в какой степени фактическая аналитическая функция прибора отличается от предполагаемой линейной функции с пересечением в нулевой точке, для рабочего диапазона прибора и выбранного состава ГСО, используемого при рутинной градуировке.

Примечание – В ГОСТ 31371.2 x_i^* и $x_{i,l}^*$ используются в качестве основных символов для обозначения исходных значений молярной доли, независимо от того, проводилась корректировки от нелинейности или нет.

7 Контрольная карта

Контрольные карты должны использоваться для контроля удовлетворительной работы системы. Использование контрольных карт описано в справочном приложении Н.

8 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать следующую информацию:

a) идентификацию пробы, в том числе:
   - время и дату отбора пробы (если возможно);
   - точку отбора пробы (местоположение) (если доступно);
   - идентификационный номер баллона (или сосуда), используемого для отбора пробы;

b) информацию о применяемом методе газовой хроматографии, в том числе
   - ссылку на соответствующую часть (и) ГОСТ 31371 или другие документированные методы и любые существенные отклонения от ссылочного метода;

c) аналитическую информацию, включая
   - результат анализа, выраженный в единице молярной доли,
   - для анализов, в которых используется ГОСТ 31371.2, расширенную неопределенность аналитического значения (с указанием коэффициента охвата k, используемого для вычисления расширенной неопределенности, k обычно равен 2),
   - дату проведения анализа и
   - информацию о любых поправках, сделанных из-за загрязнения пробы воздухом или другими газами, если это необходимо;

d) информацию о лаборатории, включая
   - дату выдачи отчета,
   - наименование и адрес лаборатории и
   - подпись уполномоченного лица.

П р и м е ч а н и е – Результаты анализа, проведенного с использованием ГОСТ 31371, могут использоваться в сочетании с дополнительной информацией о сертификации ЭС.

Приложение А
(справочное)

Сравнение диапазонов измерений и характеристик аналитических методов, описанных в ГОСТ 31371.3 – ГОСТ 31371.6

Т а б л и ц а А.1 – Области применения аналитических методов, описанных в ГОСТ 31371.3 – ГОСТ 31371.6[1)]

Определяемые компоненты	Диапазон молярной доли, %			
	ГОСТ 31371.3	ГОСТ 31371.4	ГОСТ 31371.5	ГОСТ 31371.6[a]
Гелий	0,01—0,5	-	-	0,002 — 0,5
Водород	0,01—0,5	-	-	0,001—0,5
Кислород	0,1 —0,5	-	-	0,007 — 5
Азот	0,1 —40	0,001 — 15	0,001 — 15	0,007 — 40
Диоксид углерода	0,1—30	0,001 — 10	0,001—8,5	0,001 — 10
Метан	50 — 100	75 — 100	75—100	40—100
Этан	0,1 — 15	0,001 — 10	0,001 — 10	0,002 — 0,5
Пропан	0,001—5	0,001 — 3	0,001—3	0,001—5
изо-Бутан	0,0001 —2	0,001 — 1	0,001 — 1	0,0001 — 1
н-Бутан	0,0001 —2	0,001 — 1	0,001 — 1	0,0001 — 1
нео-Пентан	0,0001 — 1	0,001—0,5	0,001—0,5	0,0001 —0,5
изо-Пентан	0,0001 — 1	0,001—0,5	0,001 —0,5	0,0001 —0,5
н-Пентан	0,0001 — 1	0,001—0,5	0,001 —0,5	0,0001 —0,5
Гексаны+	-	0,001—0,2	0,001 — 1	-
Общий C_6	0,0001 —0,5	-	-	0,0001 —0,5
Общий C_7	0,0001 —0,5	-	-	0,0001 —0,5
Общий C_8	0,0001 —0,5	-	-	0,0001 —0,5
[a] П р и м е ч а н и е – В ГОСТ 31371.6 также устанавлены диапазоны измерений для оксида углерода, ацетилена, этилена, пропилена, циклопентана, 2,2-диметилбутана, 2,3-диметилбутана, 2-метилбутана, 3-метилпентана, бензола, циклогексана, метилциклогексана, толуола и ксилолов.				

[1)] Части 3 – 6 ГОСТ 31371 будут актуализированы по мере выхода актуализированных версий стандартов ИСО.

Таблица А.2 – Условия хроматографических аналитических методов, описанных в ГОСТ 31371.3 – ГОСТ 31371.6[1]

Условия	ГОСТ 31371.3	ГОСТ 31371.4	ГОСТ 31371.5	ГОСТ 31371.6[a]
№ колонки	2	2	3	3
Температура колонки	a) от 35 °С до 200 °С при 15 °С/мин b) от 30 °С до 250 °С при 30 °С/мин	изотермическая	изотермическая	a) от 30 °С до 120°Спри 12 °С/мин b) от 35 °С до 240 °С при 8 °С/мин
Газ-носитель	a) гелий b) аргон	гелий	гелий	a) аргон b) азот
Детекторы	a) ДТП и ПИД b) ДТП	ДТП	ДТП	a) ДТП и ПИД b) ПИД
Переключение (коммутация)	нет	да	да	да
Время анализа	a) 44 мин b) 24 мин	< 20 мин	от 7 до 12 мин	a) 43 мин b) 40 мин
Время цикла	60 мин	< 20 мин	от 7 до 12 мин	55 мин
Примечание – Индексы a) и b) относятся к отдельным (разным) частям аналитической методики.				

[1]) Части 3 – 6 ГОСТ 31371 будут актуализированы по мере выхода актуализированных версий стандартов ИСО.

Приложение В

(справочное)

Альтернативный подход к «бриджингу» и нормализации

В.1 Введение

Данное приложение описывает метод вычисления значений молярной доли и соответствующих им неопределенностей для анализа с применением методик пошаговой нормализации и нормализации среднего, используя обобщенный МНК или полиномы Лагранжа. Анализ образца газа приводит к измеренным значениям $x^*_{i,l}$, как описано в блок-схеме на рисунке В.1. Блок-схема преобразований данных приведена на рисунке В.2.

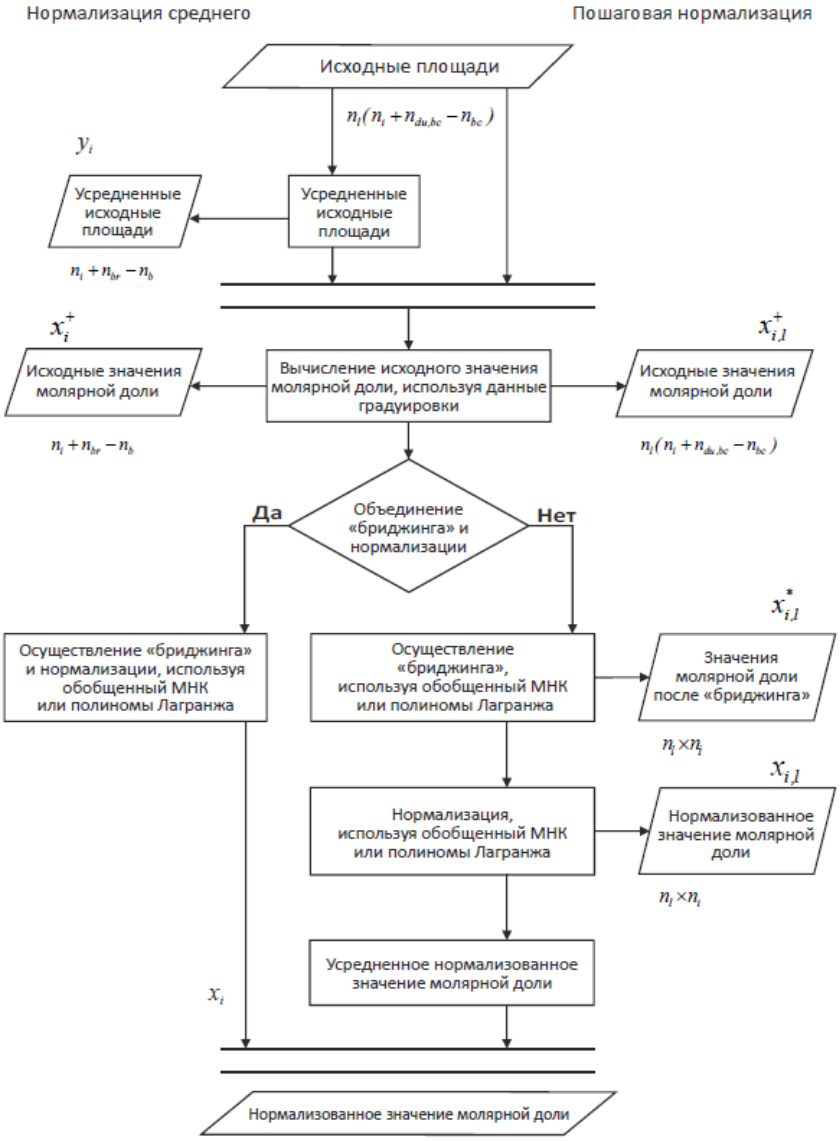


Рисунок В.1 – Вычисление нормализованных значений молярной доли при использовании нормализации среднего значения и пошаговой нормализации

Рисунок В.2 - Блок-схема процесса преобразования данных

В пунктах 5.2.2, 5,2.3 и 5.5 приведена процедура преобразования $x^{+}_{i,l}$ в $x^{*}_{i,l}$, в этом случае $x^{+}_{i,l}$ и $x^{*}_{i,l}$ идентичны, и далее описано преобразование $x^{*}_{i,l}$ в $x_{i,l}$. Методики, описанные в этих разделах, могут применяться только при определенных условиях более детально рассмотренных в разделе В.2. При других условиях могут применяться альтернативные модели вычислений, например, обобщенный МНК или полиномы Лагранжа.

Далее в тексте детально описано три примера: «бриджинг», нормализация, и «бриджинг» совместно с пошаговой нормализацией. Для методики нормализации среднего l можно считать равным единице. Матрица $\boldsymbol{Y}$, как описано в В.2.6, имеет только одну строку, содержащую усредненные значения молярной доли для l шагов. Выполнение процедуры «бриджинга», как описано ниже, может быть реализовано в общем случае только, когда выполняется условие формулы (В.1)

$$n_i = n_{\mathrm{bc}}\,. \qquad \text{(В.1)}$$

Выполнение процедуры нормализации, как описано ниже, может быть реализовано в общем случае только, если выполняется условие формулы (В.2)

$$n_{\mathrm{du,bc}} = n_{\mathrm{bc}} = 0\,. \qquad \text{(В.2)}$$

В.2 «Бриджинг» — нормализация

В.2.1 Общие положения

Вычисление значений молярной доли и связанных с ними неопределенностей лучше всего можно описать, используя матрицы. Могут быть использованы следующие матрицы:

- $\boldsymbol{\Sigma}$: вариационно-ковариационная матрица входных данных (не обязательна для всех исходных значений молярной доли);

- $\boldsymbol{B}$: матрица, содержащая ограничения;
- $\boldsymbol{A}$**:** промежуточная матрица, построенная из $\boldsymbol{\Sigma}$ и $\boldsymbol{B}$**;**

- $\boldsymbol{D}$**:** промежуточная матрица;

- $\boldsymbol{Y}$: матрица, учитывающая исходные значения молярной доли при всех анализах;

- $\boldsymbol{H}$: промежуточная матрица, построенная из Y, D и $\boldsymbol{\Sigma}$;

- $\boldsymbol{Z}$: матрица, содержащая результаты вычислений значений молярной доли после «бриджинга», нормализации и «бриджинга» совместно с нормализацией.

Метод, который может быть применен, идентичен для всех типов вычислений: «бриджинга», нормализации или «бриджинга» совместно с нормализацией, как и для обобщенного МНК и полиномов Лагранжа. Различия заключаются в вариационно-ковариационной матрице, используемой при расчетах, и вспомогательной матрице $\boldsymbol{B}$, содержащей ограничения.

В.2.2 Построение матрицы $\boldsymbol{\Sigma}$

Матрица $\boldsymbol{\Sigma}$ — это вариационно-ковариационная матрица важных, значимых компонентов анализа. Рассмотрим три различных случая: бриджинг» [формула (В.3)], нормализация [формула (В.4)] и «бриджинг» совместно с нормализацией [формула (В.5)].

$$\Sigma_{\mathrm{br}} = \begin{bmatrix} \Sigma_1 & & 0 \\ & \dots & \\ 0 & & \Sigma_{n_{\mathrm{bc}}} \end{bmatrix} \quad (n_{\mathrm{du,bc}} - \text{строк и столбцов}) \tag{В.3}$$

$$\Sigma_{\mathrm{norm}} = \begin{bmatrix} u^2(x^*_{1,l}) & \dots & u^2(x^*_{1,l}, x^*_{n_i,l}) \\ . & & . \\ u^2(x^*_{n_i l}, x^*_{1,l}) & \dots & u^2(x^*_{n_i,l}) \end{bmatrix} (n_{\mathrm{i}} \text{ строк и столбцов}) \tag{В.4}$$

$$\Sigma_{\mathrm{br\&norm}} = \begin{bmatrix} u^2(x^+_{1,l}) & \dots & u^2(x^+_{1,l}, x^+_{n_i+n_{du,\mathrm{bc}}-n_{\mathrm{bc}},l}) \\ \vdots & & \vdots \\ u^2(x^+_{n_i+n_{\mathrm{du,bc}}-n_{\mathrm{bc}},l}, x^+_{1,l}) & \dots & u^2(x^+_{n_i+n_{\mathrm{du,bc}}-n_{\mathrm{bc}},l}) \end{bmatrix} (n_i + n_{\mathrm{du,bc}} - n_{\mathrm{bc}} \text{ строк и столбцов}) \tag{В.5}$$

где матрицы $\boldsymbol{\Sigma}i$ имеют вид, приведенный в формуле (В.6)

$$\Sigma_i = \begin{Bmatrix} u^2(x^+_{1,l}) & \dots & u^2\left[x^+_{1,l}, x^+_{n_{\mathrm{du(bc)}},l}\right] \\ \vdots & & \vdots \\ u^2\left[x^+_{n_{\mathrm{du(bc)}},l}, x^+_{1,l}\right] & \dots & u^2\left\lfloor x^+_{n_{\mathrm{du(bc)}},l}\right\rfloor \end{Bmatrix} \quad [n_{du(bc_i)} \text{ строк и столбцов}] \tag{В.6}$$

Матрица может иметь следующие формы:

(a) диагональную

(b) унитарную

(c) блочно-диагональную (с унитарными подматрицами по диагонали и нулями в остальных местах)

(d) другую (другие матрицы)

Если $\boldsymbol{\Sigma}$ является диагональной матрицей [(форма (a)], обобщенный МНК может быть упрощен до метода полиномов Лагранжа. Если имеет место блочно-диагональная форма матрицы [(форма (c)], обобщенный МНК упрощается до метода, описанного в основной части

настоящего стандарта.

В.2.3 Построение матрицы $\boldsymbol{B}$

$$B_{\mathrm{br}} = \begin{bmatrix} B_1 & & 0 \\ \cdot & \cdot & \\ 0 & & B_{\mathrm{n_{bc}}} \end{bmatrix} \quad (n_{du,bc} - n_{bc} \text{ строк}, n_{\mathrm{du,bc}} \text{ столбцов}) \tag{В.7}$$

$$B_{\mathrm{norm}} = [1 \cdots 1] \quad (1 \text{ строка}, \ n_i \text{ столбцов}) \tag{В.8}$$

$$B_{\mathrm{br\&norm}} = \begin{bmatrix} B_{\mathrm{br},0} \\ B_{\mathrm{norm},1} \end{bmatrix} \quad (n_{\mathrm{du,bc}} - n_{\mathrm{bc}} + 1 \text{ строк}, \ n_i + n_{\mathrm{du,bc}} - n_{\mathrm{bc}} \text{ столбцов}) \tag{В.9}$$

Матрица $\boldsymbol{B}_i$ имеет вид, приведенный в (В.10)

$$B_i = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & & & & 0 \\ 1 & 0 & & \ldots & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad [n_{du(bc_i)} - 1 \text{ строк}, \ \mathrm{n}_{\mathrm{du(bc_i)}} \text{ столбцов}] \tag{В.10}$$

Матрица $\boldsymbol{B}_{\mathrm{br},0}$ похожа на матрицу $\boldsymbol{B}_{\mathrm{br},0}$, но столбцы нулей добавляются для небридж-компонентов. Матрица $\boldsymbol{B}_{\mathrm{norm},1}$ имеет вид [см. формулу (В.11)] имеет «1» для каждого небридж-компонента и для каждого первого появления бридж-компонента и «0» в другом месте.

$$\boldsymbol{B}_{\mathrm{norm},1} = [1 \ 1 \ 0 \cdots 1 \ 0 \ 1] \quad 1 \text{ строка и } n_{\mathrm{du(bc_i)}} \text{ столбцов} \tag{В.11}$$

В.2.4 Построение матрицы $\boldsymbol{A}$

Матрица $\boldsymbol{A}$ построена из $\boldsymbol{\Sigma}$ и $\boldsymbol{B}$ и имеет вид (В.12)

$$A = \begin{bmatrix} \Sigma + \Sigma^{-1} & B^T \\ B & 0 \end{bmatrix} \tag{В.12}$$

Матрица $\boldsymbol{A}$ представляет собой квадратную матрицу следующих размеров:

- $2n_{\mathrm{du,bc}} - n_{\mathrm{bc}}$ (для «бриджинга»);
- $n_i + 1$ (для нормализации);
- $n_i + 2n_{\mathrm{du,bc}} - 2n_{\mathrm{bc}} + 1$ (для «бриджинга» совместно с нормализацией).

В.2.5 Построение матрицы $\boldsymbol{D}$

Матрица $\boldsymbol{D}$ определяется и имеет вид, приведенный в (В.13) - (В.15)

$$D_{\mathrm{br}} = \begin{bmatrix} 0 & \ldots & 0 \\ & & \\ 0 & \ldots & 0 \end{bmatrix} \quad (n_{\mathrm{du,bc}} - n_{\mathrm{bc}} \text{строк}, \ l \text{ столбцов}) \tag{В.13}$$

$$D_{norm} = [1 \ldots 1] \quad (1 \text{ строка}, \ l \text{ столбцов}) \tag{В.14}$$

$$D_{\text{br\&norm}} = \begin{bmatrix} 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 \\ 1 & \dots & 1 \end{bmatrix} \text{ ($n_{du,bc} - n_{bc} + 1$ строк, } l \text{ столбцов)} \quad \text{(B.15)}$$

B.2.6 Построение матрицы $\boldsymbol{Y}$

Матрица $\boldsymbol{Y}$ определяется с учетом исходных значений молярной доли, и имеет вид, приведенный в (B.16) - (B.18).

$$Y_{\text{br}} = \begin{bmatrix} x^*_{1,1} & \dots & x^*_{n_{\text{du,bc}},1} \\ & & \\ x^*_{n_{\text{du,bc}},1} & \dots & x^*_{n_{\text{du,bc}},l} \end{bmatrix} \text{ (l строк, } n_{\text{du,bc}} \text{ столбцов)} \quad \text{(B.16)}$$

$$Y_{\text{norm}} = \begin{bmatrix} x^*_{1,1} & \dots & x^*_{n_i,1} \\ & & \\ x^*_{1,l} & \dots & x^*_{n_i,l} \end{bmatrix} \text{ (l строк, } n_i \text{ столбцов)} \quad \text{(B.17)}$$

$$Y_{\text{br\&norm}} = \begin{bmatrix} x^*_{1,1} & \dots & x^*_{n_i+n_{\text{du,bc}}-n_{\text{bc}},1} \\ & & \\ x^*_{1,l} & \dots & x^*_{n_i+n_{\text{du,bc}}-n_{\text{bc}},l} \end{bmatrix} \text{ (l строк, } n_i + n_{du,bc} - n_{bc} \text{ столбцов)} \quad \text{(B.18)}$$

B.2.7 Построение матрицы $\boldsymbol{H}$

Дополнительная матрица $\boldsymbol{H}$ имеет вид, приведенный в (B.19).

$$H = \begin{bmatrix} 2(\Sigma)^{-1} Y^T \\ D \end{bmatrix} \quad \text{(B.19)}$$

Матрица H имеет l столбцов. Число строк:

- $2n_{\text{du,bc}} - n_{\text{bc}}$ (для «бриджинга»);
- $n_i + 1$ (для нормализации);
- $n_i + 2n_{\text{du,bc}} - 2n_{\text{bc}} + 1$ (для «бриджинга» совместно с нормализацией).

B.2.8 Построение матрицы $\boldsymbol{Z}$

Матрица $\boldsymbol{Z}$ содержит решения (значений молярной доли после «бриджинга», нормализации или «бриджинга» совместно с нормализацией) и может быть рассчитана по формуле (B.20):

$$\boldsymbol{AZ} - \boldsymbol{H} = 0 \quad \text{(B.20)}$$

Решая уравнения (B.20) для $\boldsymbol{Z}$, получим уравнение (B.21)

$$Z = A^{-1} H \quad \text{(B.21)}$$

Таким образом, матрица $\boldsymbol{Z}$ определяется и имеет вид, приведенный в (B.22) - (B.24).

$$Z_{\mathrm{br}} = \begin{bmatrix} x^*_{1,1} & \dots & x^*_{n_{\mathrm{du,bc}},1} \\ x^*_{1,l} & \dots & x^*_{n_{\mathrm{du,bc}},l} \end{bmatrix} \text{ ($2n_{\mathrm{du,bc}} - n_{\mathrm{bc}}$ строк, } l \text{ столбцов)} \quad \text{(B.22)}$$

$$Z_{\mathrm{norm}} = \begin{bmatrix} x_{1,1} & \dots & x_{n_i,1} \\ x_{1,l} & \dots & x_{n_i,l} \end{bmatrix} \text{ (n+1 строк, } l \text{ столбцов)}$$

(B.23)

$$Z_{\mathrm{br\&norm}} = \begin{bmatrix} x_{1,1} & \dots & x_{n_i+n_{\mathrm{du,bc}}-n_{\mathrm{bc}},1} \\ x_{1,l} & \dots & x_{n_i+n_{\mathrm{du,bc}}-n_{\mathrm{bc}},l} \end{bmatrix} \text{ ($n_i + n_{du,bc} - n_{bc}$ строк, } l \text{ столбцов)} \quad \text{(B.24)}$$

B.3 Вычисление неопределенности

Решение уравнения (B.21) ($Z = A^{-1}H$) требует вычисления матрицы A^{-1} и результатов в матрице $\boldsymbol{Z}$**.** Строки матрицы $\boldsymbol{Z}$ содержат значения молярной доли, полученные в результате «бриджинга», нормализации или «бриджинга» совместно с нормализацией. Первые x элементов в диагонали матрицы A^{-1} являются неопределенностями этих значения молярной доли, где x равно:

- n_{br} (для «бриджинга»);
- n_i (для нормализации) или
- $n_i + n_{br} - n_b$ (для «бриджинга» совместно с нормализацией).

Приложение С

(справочное)

Метод определения метана по разности

С.1 Общие положения

В то время *к*ак нормализация - это современный подход к обработке исходных значений молярной доли, на практике зачастую проводят определение содержания метана по разности. В этом подходе к обработке исходных значений молярной доли содержание всех компонентов газа измеряется отдельно от метана, который является основным компонентом.

При использовании метода определения содержания метана по разности, вычисление содержания метана проводят путем вычитания суммы исходных значений молярной доли всех прочих компонентов из единицы. Этот подход требует соблюдения одного из двух условий:

- использования корректировки влияния давления (см. приложение F) для приведения результатов измерений к тем же атмосферным условиям, при которых проведена градуировка. (для корректировки влияния давления необходимо измерение атмосферного давления измерялось при подаче каждой пробы.); или

- проведение градуировки анализатора непосредственно до или после анализа каждого компонента.

Для градуировки могут применяться многокомпонентные смеси, включающие все компоненты и/или бинарные смеси (в метане) для каждого отдельного компонента. Преимущество последнего подхода в том, что влияние приборного эффекта минимизировано, и что все компоненты определяют независимо, и они не коррелируют. Тем не менее, использование бинарных смесей рекомендуется только при стабильных атмосферных условиях или при применении корректировки влияния давления.

С.2 Вычисление исходных значений молярной доли компонента

В методе измерений содержания метана по разности измеряется содержание всех компонентов, кроме метана. Использование этого метода рекомендуется, когда:

- анализ выполняется по принципу «компонент за компонентом» (то есть не все сразу компоненты анализируются при каждой подаче пробы в измерительную систему) и;

- невозможно применение многокомпонентного эталона, содержащего метан с высоким значением молярной доли.

Значения молярной доли метана по разности вычисляются по формулам (С.1) и (С.2)

$x_i' = x_i^*$, когда $n_i \neq 1$ (метан) (С.1)

и

$x_1' = 1 - x_{oc} - \sum_{i=2}^{n_i} x_i^*$ для метана (С.2)

Приложение D

(обязательное)

Относительные коэффициенты чувствительности

D.1 Относительные коэффициенты чувствительности для пламенно-ионизационного детектора (ПИД)

Для ПИД относительный коэффициент чувствительности — это отношение числа атомов углерода сравнительного компонента к числу атомов углерода компонента пробы. Значения коэффициентов чувствительности ПИД для сравнительных компонентов пропана и н-бутана [10] приведены в таблице D.1.

Т а б л и ц а D.1 — Относительные коэффициенты чувствительности[1)]

Компонент	Относительный коэффициент чувствительности для	
	пропана	н-бутана
Пропан	1,000	1,333
изо-Бутан (Метилпропан)	0,750	1,000
н-Бутан (Бутан)	0,750	1,000
Пентаны	0,600	0,800
Гексаны	0,500	0,667
Гептаны	0,429	0,571
Октаны	0,375	0,500
Бензол	0,500	0,667
Циклогексан	0,500	0,667
Метил циклогексан	0,429	0,571
Толуол	0,429	0,571

Другие коэффициенты чувствительности, не перечисленные в таблице D.1, могут использоваться только после предварительного обоснования.

D.2 Относительные коэффициенты чувствительности для детекторов по теплопроводности (ДТП)

Для ДТП относительные коэффициенты чувствительности не являются следствием простого соотношения числа атомов углерода компонента или относительной молярной

[1] *Рекомендуется устанавливать относительные коэффициенты чувствительности для всех компонентов природного газа, поскольку значения, примеденные в таблице D.1, являются ориентировочными, так как не учитывают физико-химическую природу соединений, а также сорбционных свойств неподвижных фаз хроматографических колонок.*

массы, и может варьироваться для разных приборов, особенно с различными конфигурациями. Для каждого отдельного применения они должны определяться с применением аттестованных ЭС. Если это невозможно, они могут быть определены анализом пробы газа с помощью ПИД, как в D.1, и затем снова с применением ДТП. Состав может быть рассчитан из анализа с использованием ПИД, а затем вычислены относительные коэффициенты чувствительности для ДТП. Некоторые экспериментальные данные приведены в таблице D.2.

Т а б л и ц а D.2 – Относительные коэффициенты чувствительности

Компонент	Коэффициент чувствительности (относительно пропана)
нео-Пентан (2,2-диметилпропан)	0,75
изо-Пентан (2-метилбутан)	0,73
н-Петан (Пентан)	0,73
н-Гексан (Гексан)	0,64

Другие коэффициенты чувствительности, не перечисленные в таблице D.2, могут использоваться только после предварительного обоснования

Приложение Е

(справочное)

Тестирование выбросов

В любой совокупности данных отдельные полученные результаты могут не соответствовать другим членам этой совокупности. Такие результаты рассматриваются в качестве выбросов и должны быть, при соответствующих условиях, исключены из совокупности данных.

Прежде всего, данные должны быть проверены для установления таких проблем, как ошибки записи. Также следует иметь в виду порядок, в котором выполняются тесты, так как число неправильных результатов может увеличиваться в случаях, если предыдущий тестовый газ не был полностью отдут из системы до того, как были зафиксированы первые результаты от нового тестового газа.

Затем должны быть проведены статистические тесты (например, тесты Граббса, см. примечание для получения дальнейшей информации). Они должны применяться с осторожностью и с полным пониманием ситуации, при которой были проведены измерения. Удаление очевидных выбросов из совокупности может привести к пересмотру СКО этой совокупности, которая, очевидно, намного меньше, чем СКО тех соседних совокупностей, которые были получены, используя аналогичные газы в течение такого же периода проверки (испытаний). В таком случае, в совокупности данных видны очевидные выбросы, и содержащая их совокупность не совместима с соседними совокупностями. Опытный пользователь с подробным знанием данного вопроса может счесть целесообразным проигнорировать статистический результат или оставить значение в совокупности.

Трудности, встречающиеся при тестировании на выбросы, заключаются в том, что такой тест, хорошо работающий с совокупностью, содержащей один «неправильный» результат, может не работать в случае двух или более таковых. Более того, при двух выбросах, если один выброс мал, а один велик, тест должен применяться отлично от того, как если бы эти выбросы были либо оба малы, либо оба велики. Поэтому очень важны аккуратная проверка данных и знание того, как совокупности данных были получены.

П р и м е ч а н и е – Более детальную информацию по статистической проверке на выбросы можно найти в стандартах ИСО 5725.1 [11], ИСО 5725.2 [12] и ИСО 5479) [13].

Приложение F

(обязательное)

Корректировка влияния давления при градуировке и анализе образцов

F.1 Общие замечания

При анализе природного газа общепринято уравновешивать давление пробы в линии подачи образца с атмосферным давлением при подаче газовой пробы в колонку (колонки). Обычно это достигается остановкой потока градуировочного газа в контуре образца непосредственно перед подачей. Так как объем и температура контура образцы могут считаться постоянными, количество вещества, находящегося в контуре, зависит от давления в этом контуре образца. Детекторы, применяемые для анализа природного газа (ПИД и ДТП), тем не менее, не зависят от атмосферного давления.

Коррекция сигнала детектора, полученного при давлении во время подачи пробы p_{inj}, к сравнительному давлению (p_{ref}) — это простое отношение обоих давлений, т.е. $p_{\mathrm{inj}} / p_{\mathrm{ref}}$ .. Для удобства p_{ref} часто выбирается равным 101,325 кПа.

Если поток анализируемой пробы и градуировочного газа не останавливался перед подачей, давление при подаче будет немного выше, чем атмосферное, и поэтому коррекция будет приблизительной, игнорирующей превышение давления над атмосферным. В этом случае важно, чтобы поток продолжал быть постоянным, тогда и превышение давления остается постоянным.

F.2 Нормализация

Процедура, описанная выше, непосредственно применяется в газовой хроматографии для газового анализа. Численный результат этой процедуры во многих случаях очень похож на процедуру нормализации: коррекция отдельных значений молярной доли таким образом, чтобы сумма значений молярной доли была равна единице. Поскольку существуют другие, обычно меньшие эффекты, чем другой объем пробы, после коррекции давления все еще необходима нормализация.

F.3 Градуировка

Во время градуировки отношение между откликом и значением молярной доли определяется анализом эталонных смесей. Для правильной градуировки и расчета коэффициентов необходимо, чтобы аналитические отклики на различные значения молярной доли были сравнимы друг с другом. Так как процедура градуировки может занимать более нескольких минут, а в случае с многоуровневой градуировкой с многократным анализом сравнительного газа, иногда до нескольких часов, атмосферное давление может изменяться очень значительно. Поэтому очень важно, чтобы применялась коррекция давления.

Для каждой совокупности исходных данных измеряется атмосферное давление во время ввода пробы p_{inj}. Все исходные отклики затем уточняются (приводятся) к нормальному давлению умножением на отношение $p_{\mathrm{ref}} / p_{\mathrm{inj}}$.

F.4 Анализ образца

Измерение давления также позволяет оценить и откорректировать разницу давления (например, атмосферного) между анализом образцов и градуировкой, путем умножения либо отклика, либо значения молярной доли на отношение $p_{\mathrm{ref}} / p_{\mathrm{inj}}$. В этом случае сумма исходных значений молярной доли будет намного ближе к единице, чем сумма до коррекции давления. Тем не менее нормализация все еще требуется, нормализованное значение молярной доли x_i вычисляется из измеренного исходного значения молярной доли по формуле (F.1).

$$x_i = \frac{\dfrac{x_i^* \cdot p_{\mathrm{ref}}}{p_{\mathrm{inj}}}}{\sum \dfrac{x_i^* \cdot p_{\mathrm{ref}}}{p_{\mathrm{inj}}}} . \qquad \text{(F.1)}$$

Опорное давление, p_{inj}, поэтому исключается из уравнения.

F.5 Неопределенность процедуры коррекции давления

Этот раздел должен применяться только, если эта часть настоящего стандарта применяется в соответствии с ГОСТ 31371.2 при вычислении неопределенности значений молярной доли компонента.

Если ввод газовой пробы в колонку осуществляется при атмосферном давлении и в течение периода времени после проведения градуировки возможны изменения давления, то атмосферное давление должно быть измерено. Это измерение не защищено от ошибок, поэтому его неопределенность должна быть правильно вычислена. (Выбранное сравнительное давление не дает вклад в неопределенность).

Приложение G

(справочное)

Программное обеспечение для регрессионного анализа с использованием обобщенного метода наименьших квадратов

G.1 Общие замечание

Для выполнения регрессионного анализа обобщенным МНК (описанного в настоящем стандарте и ИСО 6143 [7]) подходят три программы, описанные ниже. Серийно выпускаются и другие программные пакеты; они могут применяться для выполнения анализа по обобщенному МНК, но должны быть обоснованы пользователем.

G.2 Программа XLGENLINE

XLGENLINE — это программа, основанная на базе MS Excel, разработанная для применения в Национальной физической лаборатории Великобритании (NPL). Программа выполняет ручную подгонку (аппроксимацию) методами обобщенного и обычного МНК и автоматический вывод неизвестного значения (значений), соответствующих им неопределенностей, подобранных данных, значения критерия согласия и остаточных отклонений. Также выполняется графическое представление подгонки и остаточных отклонений.

Программа была подтверждена:

- тестированием большого количества как искусственных, так и действительных совокупностей данных;
- тщательным сравнением с программой B_LEAST (G.3) и предыдущей версией программы на основе Matlab («XGENLINE»);
- тестированием техническими, математическими и компьютерными экспертами НФЛ.

Копии XLGENLINE доступны для бесплатного скачивания с веб-сайта NPL (www.npl.co.uk/content/conForm/28).

G.3 Программа B_LEAST

B_LEAST — это программа на базе MS-DOS, разработанная для использования с ИСО 6143 в Германском Федеральном институте исследования и испытания материалов (BAM). Программа (написанная на Power BASIC и скомпилированная в исполняемый файл) выполняет ручную подгонку обобщенным МНК и выводы аналогичных XLGENLINE данных. Также программа позволяет представить подобранную функцию в графической форме.

Программа была подтверждена:

- тестированием большого количества как искусственных, так и действительных совокупностей данных;
- сравнением результатов с результатами моделирования методом Монте-Карло;
- сравнением результатов с аналогичными вычислениями, опубликованными в научных изданиях;

- тестированием экспертами ИСО/ТК 158.

Копии B_LEAST доступны через DIN (Deutsches Institut für Normung), немецкий орган стандартизации.

G.4 Программа GasTools

GasTools — это добавление к программе MS Excel (написанное в VBA). Она содержит ряд числовых вычислений — включая подбор обобщенным и обычным МНК, и моделирование методом Монте-Карло.

Программа была подтверждена:

- тестированием большого количества как искусственных, так и действительных совокупностей данных;

- сравнением результатов с аналогичными вычислениями, опубликованными в научных изданиях;

- сравнением результатов с полученными из программ XLGENLINE и B_LEAST;

- тестирование экспертами ИСО/ТК 193.

Копии программы доступны в GL Industrial Services UK Ltd (contactqasvle@ql-qroup.-com).

G.5 Отказ от ответственности

Хотя обеспечение вышеуказанных программ (и соответствующих тестовых файлов) сделаны добросовестно, не подразумевается гарантия их применения в договорных или других коммерческих приложениях, и нет гарантии, что они все безошибочны. Поэтому, они были подвергнуты тестированию и не содержат никаких известных на момент публикации ошибок.

Приложение Н

(справочное)

Применение контрольных карт

Контрольные карты могут применяться для контроля удовлетворительной работы системы. Подходящие для мониторинга параметры системы — это время удержания компонента (ВУ) и относительные коэффициенты чувствительности (ОКЧ). Процедура заключается в периодической, например, ежедневной, подаче газовой смеси неизменного состава и выполнении некоторого числа (n) последующих подач — обычно, пяти. Среднее и СКО параметров фиксируются и сравниваются с линиями (кривыми) качества контрольных карт. На карте указывается время и значение параметра, на карте имеется пять линий: средняя (базовое значение), нижняя и верхняя линии предупреждения, и верхняя нижняя границы регулирования. Если параметры находятся между линиями предупреждения, система работает удовлетворительно (хотя если параметры постоянно находятся с одной стороны от средней линии, это заслуживает дальнейшего изучения). Между линиями предупреждения и действия изначально никакие действия не предпринимаются — только если система не возвращается к удовлетворительному поведению. Вне линий действий, действия принимаются как можно скорее, чтобы исправить систему.

Для создания контрольной карты (известной как карта Шухарта [14]), необходимо накопить системные данные за период, когда работа системы была признана удовлетворительной, например, за день или за месяц. Пусть собраны данные за период ω для числа вводов пробы n_l). Регистрируются параметры ВУ и ОКЧ для всех компонентов для l подач пробы за период ε, $P_{l,\varepsilon}$ $((l = 1...n_l, \quad \varepsilon = 1...\omega)$. Средние значения и СКО для каждого периода вычисляют по формулам (Н.1) и (Н.2)

$$\mu_\varepsilon = \frac{1}{n_l}\sum_{l=1}^{l=n_l} P_{l,\varepsilon} \qquad (Н.1)$$

$$s_\varepsilon^2 = \frac{1}{(n_l - 1)}\sum_{l=1}^{l=n_l} (P_{l,\varepsilon} - \mu_\varepsilon)^2 \qquad (Н.2)$$

Средние и СКО этих значений за период, когда система работала удовлетворительно, применяются для установления базового значения и контрольных линий и вычисляются по формулам (Н.3) и (Н.4)

$$\mu_0 = \frac{1}{\omega}\sum_{\varepsilon=1}^{\varepsilon=\omega} \mu_\varepsilon \qquad (Н.3)$$

$$s_{\mu}^{2} = \frac{1}{(\omega - 1)} \sum_{\varepsilon=1}^{\varepsilon=\omega} (\mu_{\varepsilon} - \mu_{0})^{2} \qquad \text{(Н.4)}$$

Обычно линии предупреждения находятся на уровне $\mu_0 \pm 2s_{\mu}$, а линии регулирования на уровне $\mu_0 \pm 3s_{\mu}$.

На практике хроматографические системы могут демонстрировать отличную повторяемость результатов в очень узкой зоне между линиями действия, поэтому могут быть установлены более широкие границы, чем приведенные выше. Эти границы должны быть установлены в течение более длительного периода времени.

Приложение J

(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Т а б л и ц а J.1

Обозначение международного стандарта	*Степень соответствия*	*Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта*
ИСО Guide 35:2006	*IDT*	*ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. общие и статистические принципы сертификации (аттестации)*
ИСО Guide 34:2009	*IDT*	*ГОСТ ISO Guide 34-2014 Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов*
ИСО Guide 31:2000	*IDT*	*ГОСТ ISO Guide 31-2014 Стандартные образцы. Содержание сертификатов (паспортов) и этикеток*
ИСО 6974-2:2012	*MOD*	*ГОСТ 31371.2—20__ Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Вычисление неопределенности*
ИСО 6974-3:2000	*MOD*	*ГОСТ 31371.3—2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до С8 с использованием двух насадочных колонок*
ИСО 6974-4:2000	*MOD*	*ГОСТ 31371.4—2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 4. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов С1 – С5 и С6+ в лаборатории и с помощью встроенной измерительной системы с использованием двух колонок*
ИСО 6974-5:2000	*MOD*	*ГОСТ 31371.5—2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 5. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 – C_5 и C_{6+} в лаборатории и при непрерывном контроле с использованием трех колонок*
ИСО 6974-6:2002	*MOD*	*ГОСТ 31371.6—2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 6. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 – C_8 с использованием трех капиллярных колонок*
ИСО/МЭК 98-3:2008	*IDT*	*1)*
ИСО 10723:2012	*IDT*	*2)*

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

2) На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 10723-2016 Газ горючий природный. Оценка эффективности аналитических систем

Продолжение таблицы J.1

Обозначение международного стандарта	*Степень соответствия*	*Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта*
ИСО 5725-1:94	*IDT*	*1)*
ИСО 5725-2:97	*IDT*	*2)*
ИСО 5479:97	*IDT*	*3)*
ИСО 8258:91	*IDT*	*4)*
ИСО 6142:2001	*IDT*	*5)*
ИСО 6143:2001	*IDT*	*6)*
ИСО 16664-2017	*IDT*	*Соответствующий межгосударственный стандарт и официальный перевод ИСО отсутствуют (см. приложение К).*

1) На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

2) На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-2— Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

3) На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5479*—2002. Статистические методы. Проверка отклонения распределения вероятностей от нормального распределения*.

4) На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 50779.42-99 (ИСО 8258-91) Статистические методы. Контрольные карты Шухарта

5) На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 6142—2008 Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Гравиметрический метод

6) Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать официальный перевод на русский язык. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Приложение К

(справочное)

Рекомендации по транспортировке и хранению газовых смесей в баллонах под давлением

(перевод раздела 3 ИСО 16664:2017)

3 Транспортировка и хранение

3.1 Общие замечания

После подготовки градуировочной газовой смеси газовый баллон будет транспортироваться к пользователю.

Среда, в которой транспортируются баллоны, обычно не регулируется с точки зрения температуры и влажности. Низкие температуры могут оказать пагубное влияние на состав смеси, особенно в том случае, если в смеси присутствуют конденсируемые компоненты. Вследствие этого условия во время транспортировки и хранении никогда не должны превышать условий, рекомендованных изготовителем.

Газовые баллоны и особенно вентили баллонов должны быть без смазки и других смазочных материалов. Во время хранения и транспортировки, вентили баллонов должны быть закрыты, герметичные гайки должны быть затянуты и должны быть надеты защитные колпаки.

Газовые баллоны транспортируют несколькими способами, например, воздушным, железнодорожным, автомобильным и водным транспортом. В некоторых конкретных случаях температурные ограничения могут быть такими, что не все транспортные средства будут пригодны для транспортировки.

3.2 Низкая температура

При хранении и транспортировке газовый баллон может подвергаться воздействию низких температур. Для газовых смесей, содержащих конденсируемые компоненты, важно, чтобы баллон не хранился и не транспортировался при температурах, ниже температур, рекомендованных производителем. Если газовая смесь подвергается воздействию температуры ниже указанного значения, некоторые компоненты могут конденсироваться, и это приведет к изменению состава смеси.

Если газовая смесь подверглась воздействию температуры, ниже рекомендованной производителем, сертификат производителя больше недействителен. В этом случае очень важно, чтобы смесь не использовалась до получения от изготовителя дальнейшие рекомендации. Изготовитель может порекомендовать гомогенизировать смесь перед использованием.

3.3 Высокая температура

Следует избегать воздействия высоких температур (нагревания) на баллоны с газом, например, от сварочного пламени, воздуходувок, печей или других интенсивных источников тепла. Высокие температуры приводят к увеличению давления, опасным ситуациям. Кроме того, повышенные температуры могут привести к разложению термически нестабильных компонентов.

3.4 Вода

Газовые баллоны должны быть защищены от чрезмерной влажности во время транспортировки. Перевозка водным транспортом может привести к попаданию воды на поверхность баллона; это и / или чрезмерная влажность могут вызвать коррозию вентиля баллона. Баллон следует защищать от влаги, чтобы предотвратить его коррозию. Если баллоны хранят на открытом воздухе под навесом, основание баллона также должно быть защищено от воды, которая может накапливаться на полу, поднимая баллоны над землей.

3.5 Хранение и обработка

Наилучшим способом хранения баллонов с градуировочными газовыми смесями в течение более длительного периода является установка баллонов в горизонтальном положении, хорошо защищенное от скатывания и падения. Из соображений безопасности необходимо раздельное хранение баллонов, содержащих легковоспламеняющиеся газы и окисляющие компоненты.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ. По соображениям общей безопасности не допускается нагревание баллонов выше 45 ° С.

Для смесей, содержащих конденсируемые компоненты, может потребоваться повторная гомогенизации в том случае, если они хранились в течение длительного периода времени или если подвергались воздействию температур ниже температуры конденсации. Это может быть достигнуто путем нагрева баллонов до температуры окружающей среды и размещения их в горизонтальном положении в течение соответствующего периода времени, который может зависеть от матричного газа и компонентов. (см. 4.2).

П р и м е ч а н и е – После регомогенизации необходимо связаться с производителем, чтобы проверить достоверность градуировочного газа.

4.2 Информация, прикрепленная к баллону, указывает минимальное значение давления, ниже которого газ не следует использовать. Известно, что в некоторых случаях при определенном давлении молекулы газа, которые были прикреплены к стенке баллона, отрываются от стенки баллона при падении давления, в результате чего молярная доля компонента в газовой смеси увеличивается.

П р и м е ч а н и е – Помимо этого эффекта для обеспечения стабильности состава газовой смеси, важно чтобы газовая смесь из баллона не расходовалась полностью, так как в противном случае баллон может быть загрязнен атмосферным воздухом. Это особенно важно для специально обработанных баллонов, где требуется решение проблемы стабильности.

.

Библиография

[1] Vargha, G ., Milton, M., Cox, M. and Kamv issis, S ., Согласование парных градуировочных кривых для снижения корреляционных эффектов при анализе природного газа методом газовой хроматографии (Harmonisation of Coupled Calibration Curves to Reduce Correlated Effects in the Analysis of Natural gas by Gas Chromatography), J. Chromatogr. A.,2005, 1062, pp. 239‑245

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

[3] Рекомендации Рабочей группы и CIPM INC-1 (1980) Выражение экспериментальных неопределенностей (Recommendation INC-1. Expression of experimental uncertainties)

[4] Международный словарь по метрологии. Основные и общие понятия и соответствующие термины, Санкт-Петербург, изд-во «НПО Профессионал», 2010[1)]

[5] ИСО 10723:2012 Газ природный. Оценка эффективности on-line аналитических систем (Natural gas - Performance evaluation for analytical systems)

[6] ИСО 16664:2017 Gas analysis — Handling of calibration gases and gas mixtures — Guidelines

[7] ИСО 6143:2001 Анализ газов. Сравнительные методы для определения и проверки состава газовых смесей для калибровки (Gas analysis -- Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures)

[8] ИСО 6142:2001 Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Гравиметрический метод. (Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Gravimetric method)

[9] Draper, N .R. and Smith, H ., Прикладной регрессионный анализ (Applied Regression Analysis), 3rd edition, Wiley, New York, 1998

[1)] Ссылка на ИСО/IEC Guide 99:2007 International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)) заменена ссылкой на более современный аналогичный документ, опубликованный официально.

[10] Kaiser, R ., Хроматография в газовой фазе (Gas Phase Chromatography), Part 3, Butterworths, London, 1963

[11] ИСО 5725-1:1994 Точность (достоверность и прецизионность) методов и результатов измерений — Часть 1: Общие принципы и определения. (Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions)

[12] ИСО 5725-2:1994 Точность (достоверность и прецизионность) методов и результатов измерений — Часть 2: Общий метод для определения сходимости и воспроизводимости стандартного метода измерений. (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)

[13] ИСО 5479:97 Статистическая обработка данных — Тесты на отклонения от нормального распределения. (Statistical interpretation of data — Tests for departure from the normal distribution)

[15] ИСО 8258:91 Контрольные карты Шухарта (Shewhart control charts)

УДК 662.767:658.562:006.354 МКС 75.060
Б19

Ключевые слова: природный газ, компонентный состав, молярная доля, газовая хроматография, методы анализа, обработка и оформление результатов измерений

Председатель МТК 52 _____ Д.В. Сверчков
личная подпись инициалы, фамилия

Ответственный секретарь МТК 52 _____ З.М. Юсупова
личная подпись инициалы, фамилия

Руководитель разработки
Руководитель научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области физико-химических измерений
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» _____ Ю.А. Кустиков
личная подпись инициалы, фамилия

Исполнители:
Руководитель сектора
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» _____ Т.А. Попова
личная подпись инициалы, фамилия

Ведущий инженер
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» _____ Н.О. Пивоварова
личная подпись инициалы, фамилия