TCVN **TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

TCVN 12047-1:2017
ISO 6974-1:2012 VÀ ĐÍNH CHÍNH KỸ THUẬT 1:2012

KHÍ THIÊN NHIÊN - XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN VÀ ĐỘ KHÔNG ĐẢM BẢO KÈM THEO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ - PHẦN 1: HƯỚNG DẪN CHUNG VÀ TÍNH TOÁN THÀNH PHẦN

Natural gas - Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography - Part 1: General guidelines and calculation of composition

HÀ NỘI - 2017

Mục lục

Trang

Lời nói đầu 4

Lời giới thiệu 5

1 Phạm vi áp dụng 7

2 Tài liệu viện dẫn 7

3 Thuật ngữ và định nghĩa 8

4 Ký hiệu 12

5 Nguyên tắc phân tích 14

6 Quy trình phân tích 17

6.1 Xem xét tổng thể 17

6.2 Bước 1 – Xác định dải làm việc 20

6.3 Bước 2 – Xác định các yêu cầu của phương pháp phân tích 20

6.4 Bước 3 – Lựa chọn thiết bị và điều kiện làm việc 21

6.5 Bước 4 – Các đặc tính đáp ứng (hiệu chuẩn cơ bản hoặc đánh giá tính năng) 21

6.6 Bước 5 – Hệ số đáp ứng tương đối 26

6.7 Bước 6 – Kiểm tra hiệu chuẩn thường xuyên/kiểm tra đảm bảo chất lượng 27

6.8 Bước 7 – Phân tích mẫu 28

6.9 Bước 8 – Tính toán phần mol cấu tử 29

7 Lưu đồ kiểm soát 33

8 Báo cáo thử nghiệm 33

Phụ lục A (tham khảo) So sánh phạm vi áp dụng và đặc tính của các phương pháp được quy định trong TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) đến TCVN 12047-6 (ISO 6974-6) 35

Phụ lục B (tham khảo) Phương thức thay thế cầu nối và chuẩn hóa 37

Phụ lục C (tham khảo) Phương thức chênh lệch metan 44

Phụ lục D (quy định) Hệ số đáp ứng tương đối 45

Phụ lục E (tham khảo) Thử nghiệm cho các số lạc 47

Phụ lục F (tham khảo) Hiệu chỉnh áp suất trong phân tích hiệu chuẩn và phân tích mẫu 48

Phụ lục G (tham khảo) Phần mềm phù hợp đối với phân tích hồi quy bình phương tối thiểu tổng quát hóa 50

Phụ lục H (tham khảo) Sử dụng biểu đồ kiểm soát 52

Thư mục tài liệu tham khảo 53

Lời nói đầu

TCVN 12047-1:2017 hoàn toàn tương đương với ISO 6974-1:2012 và Đính chính kỹ thuật 1:2012 (Technical corrigendum 1:2012).

TCVN 12047-1:2017 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC193 *Sản phẩm khí* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ TCVN 12047 (ISO 6974) *Khí thiên nhiên – Xác định thành phần và độ không đảm bảo kèm theo bằng phương pháp sắc ký khí*, bao gồm các tiêu chuẩn sau.

- TCVN 12047-1 (ISO 6974-1), Phần 1: *Hướng dẫn chung và tính toán thành phần*;
- TCVN 12047-2 (ISO 6974-2), Phần 2: *Tính độ không đảm bảo*;
- TCVN 12047-3 (ISO 6974-3), Phần 3: *Xác định hydro, heli, oxy, nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon lên đến C_8 sử dụng hai cột nhồi*;
- TCVN 12047-4 (ISO 6974-4), Phần 4: *Xác định nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon C_1 đến C_5 và C_{6+} đối với hệ thống đo phòng thử nghiệm và đo trực tuyến sử dụng hai cột*;
- TCVN 12047-5 (ISO 6974-5), Phần 5: *Phương pháp đẳng nhiệt đối với nitơ, cacbon dioxit, các hydrocacbon C_1 đến C_5 và các hydrocacbon C_{6+}*;
- TCVN 12047-6 (ISO 6974-6), Phần 6: *Xác định hydro, heli, oxy, nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon C_1 đến C_8 sử dụng ba cột mao quản.*

Lời giới thiệu

Tiêu chuẩn này đưa ra các phương pháp phân tích khí thiên nhiên và các phương pháp để tính toán các phần mol của cấu tử và độ không đảm bảo. Tiêu chuẩn này được áp dụng để xác định H_2, He, O_2, N_2, CO_2 và các hydrocacbon, hoặc là theo từng cấu tử đơn lẻ hoặc là nhóm, ví dụ tất cả các hydrocacbon trên C_5, được xác định là C_{6+}. Phương thức này là thích hợp với dải của các ứng dụng cuối cùng, bao gồm hiệu chuẩn các hỗn hợp khí và cung cấp dữ liệu thành phần khí thiên nhiên và độ không đảm bảo được sử dụng trong tính toán nhiệt trị và các tính chất vật lý bổ sung khác của khí. Các chi tiết của những ứng dụng cuối cùng này được cung cấp trong TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) và những phần tiếp theo của bộ TCVN 12047 (ISO 6974).

TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) đưa ra các hướng dẫn phân tích khí thiên nhiên bằng sắc ký khí và các phương pháp xử lý số liệu để xác định các thành phần của phần mol cấu tử.

TCVN 12047-2 (ISO 6974-2) mô tả các bước được yêu cầu để tính độ không đảm bảo của từng phần mol cấu tử.

TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) và những phần tiếp theo của bộ TCVN 12047 (ISO 6974) đưa ra các phương pháp sắc ký khí khác nhau. Các phương pháp này bao gồm cả hai, hướng dẫn thực hành hàng ngày trong phòng thử nghiệm và các ứng dụng hiện trường trực tuyến (trên đường ống). Phụ lục A của TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) đưa ra sự so sánh về các đặc tính của các phương pháp phân tích mô tả trong TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) và những phần tiếp theo của bộ TCVN 12047 (ISO 6974).

Trong các trường hợp chỉ yêu cầu các phần mol cấu tử, TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) được sử dụng cùng với phương pháp phân tích bằng sắc ký khí, nghĩa là TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) và những phần tiếp theo của bộ TCVN 12047 (ISO 6974). Trong các trường hợp yêu cầu các phần mol cấu tử và độ không đảm bảo kèm theo, ngoài phương pháp phân tích sắc ký khí TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) được sử dụng cùng với TCVN 12047-2 (ISO 6974-2).

TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) mô tả tất cả các bước cần thiết để thiết lập một phép phân tích, bao gồm trình bày cấu trúc của phép phân tích, xác định dải làm việc và thiết lập quy trình phân tích. Khi các dải làm việc của các cấu tử đã được xác định, việc đánh giá được tiến hành để xác định liệu cấu tử được xem xét vì

- Các cấu tử chính hoặc các nhóm của các cấu tử được phân tích bằng sử dụng phép đo trực tiếp (các cấu tử được đo trực tiếp),
- Các cấu tử hoặc nhóm của các cấu tử được phân tích bằng sử dụng phép đo gián tiếp, bằng cách tham chiếu đến cấu tử chuẩn khác nhau trong hỗn hợp khí hiệu chuẩn (các cấu tử được đo gián tiếp), hoặc
- Các cấu tử không được đo và phần mol của các cấu tử có thể được giả định là không đổi (các cấu tử không được đo).

TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) cung cấp để sử dụng ba loại phương pháp: vận hành đơn, vận hành phức với cầu nối và vận hành phức không có cầu nối. Vận hành phức không có cầu nối của các phương pháp này là trường hợp đặc biệt của phương pháp vận hành đơn.

TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) mô tả phương thức chuẩn hóa thông thường để tính toán các phần mol đã được xử lý từ các phần mol của nguyên liệu (xem 5.5). Khi việc chuẩn hóa thông thường được sử dụng đối với phương pháp các vận hành phức không có cầu nối, các độ không đảm bảo của những phần mol đã tính sẽ được bảo toàn. Nếu yêu cầu đánh giá chính xác hơn của độ không đảm bảo, thì cần chuẩn hóa một phương thức thay thế, sử dụng phương pháp bình phương tối thiểu đã tổng quát hóa (GLS), có thể được sử dụng; điều này được mô tả trong Phụ lục B, được dự định sử dụng khi tính toán độ không đảm bảo theo TCVN 12047-2 (ISO 6974-2). Các phương thức thay thế bổ sung có sẵn để tính toán các phần mol đã xử lý, bao gồm sự chênh lệch (khác nhau) của metan (xem Phụ lục C) và hài hòa dữ liệu (xem tài liệu tham khảo [1]).

Khí thiên nhiên - Xác định thành phần và độ không đảm bảo kèm theo bằng phương pháp sắc ký khí - Phần 1: Hướng dẫn chung và tính toán thành phần

Natural gas – Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography – Part 1: General guidelines and calculation of composition

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định các phương pháp để tính toán các phần mol cấu tử của khí thiên nhiên và quy định các yêu cầu xử lý dữ liệu để xác định các phần mol cấu tử. Tiêu chuẩn này cung cấp cả hai phương pháp vận hành đơn và phức và hoặc hiệu chuẩn đa điểm hoặc đánh giá tính năng của máy phân tích tiếp theo bằng hiệu chuẩn đơn điểm. Tiêu chuẩn này đưa ra quy trình để tính các phần mol thô và đã qua xử lý (nghĩa là, đã được chuẩn hóa), và độ không đảm bảo kèm theo của nó, cho tất cả các cấu tử. Quy trình đã nêu trong tiêu chuẩn này có thể áp dụng để xử lý các dữ liệu nhận được từ phép phân tích riêng lẻ hoặc lặp lại của mẫu khí thiên nhiên.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 9595-3 (ISO/IEC Guide 98-3), *Độ không đảm bảo đo – Phần 3: Hướng dẫn trình bày độ không đảm bảo đo (GUM:1995)*].

ISO 6143, *Gas analysis – Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures (Phân tích khí – Các phương pháp so sánh để xác định và kiểm tra thành phần của hỗn hợp khí hiệu chuẩn).*

ISO 10723, *Natural gas – Performance evaluation for on-line analytical systems (Khí thiên nhiên – Đánh giá tính năng đối với các hệ thống phân tích trực tuyến).*

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Tiêu chuẩn này áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau.

3.1

Đáp ứng (response)

y

Tín hiệu đầu ra của hệ thống đo đối với cấu tử được đo như diện tích pic hoặc chiều cao pic.

3.2

Cấu tử chuẩn (reference component)

Cấu tử có trong hỗn hợp khí chuẩn đã được chứng nhận (CRM) (xem 3.10), được sử dụng để hiệu chuẩn sự đáp ứng của máy phân tích đối với các cấu tử tương tự khác trong mẫu mà tự bản thân chúng không có mặt trong CRM.

CHÚ THÍCH: Ví dụ, nếu CRM có chứa các hydrocacbon bao gồm lên tới n-butan, nhưng không có pentan hoặc hydrocacbon cao hơn, khi đó n-butan đã có trong CRM có thể được sử dụng làm cấu tử chuẩn để định lượng các pentan và các cấu tử nặng hơn trong mẫu. Cấu tử chuẩn nên có hàm đáp ứng thông thường là đa thức bậc một với phần chắn zero, nghĩa là đường thẳng đi qua gốc.

3.3

Hệ số đáp ứng tương đối (relative response factor)

K

Tỷ số của lượng phân tử của cấu tử *j* với lượng phân tử của cấu tử chuẩn mà cho đáp ứng detector bằng nhau

CHÚ THÍCH 1: Các hệ số đáp ứng tương đối của các detector ion hóa ngọn lửa được tính toán là tỷ số giữa số cacbon của cấu tử chuẩn và số cacbon của cấu tử mẫu (xem D.1).

CHÚ THÍCH 2: Các hệ số đáp ứng tương đối của các detector dẫn nhiệt được xác định theo thực nghiệm (xem Điều D.2).

3.4

Các cấu tử khác (other component)

Các cấu tử trong mẫu khí mà không được đo bằng phép phân tích theo TCVN 12047 (ISO 6974) và/hoặc có thể được xem là đang có mặt với phần mol không đổi.

3.5

Nhóm của các cấu tử (group of components)

Việc xác định thành phần của các cấu tử có phần mol thấp sẽ khó khăn hoặc cần nhiều thời gian để phân tích nên chúng được phân tích theo nhóm.

CHÚ THÍCH: Điều này có thể đạt được bằng kỹ thuật sắc ký cụ thể, như thổi ngược, hoặc bằng xử lý dữ liệu, như hợp nhất một chuỗi các cấu tử vì nếu chúng là một cấu tử đơn lẻ.

3.6

Độ không đảm bảo (của phép đo) [uncertainty (of measurement)]

Thông số, gắn với kết quả đo, đặc trưng cho sự phân tán của các giá trị có thể được quy cho đại lượng đo một cách hợp lý.

CHÚ THÍCH 1: Thông số có thể là, ví dụ, độ lệch chuẩn (hoặc một bội xác định của nó), hoặc một nửa chiều rộng của một khoảng với mức tin cậy quy định.

CHÚ THÍCH 2: Nói chung, độ không đảm bảo đo bao gồm, nhiều thành phần. Một số thành phần có thể đánh giá bằng phân bố thống kê của các kết quả từ dãy các phép đo và có thể được đặc trưng bằng độ lệch chuẩn thực nghiệm. Các thành phần khác, cũng có thể được đặc trưng bằng độ lệch chuẩn, được đánh giá từ sự phân bố xác suất giả định trên thực nghiệm hoặc thông tin khác.

CHÚ THÍCH 3: Nó được hiểu rằng, kết quả đo là ước lượng tốt nhất của giá trị đại lượng đo và tất cả các thành phần của độ không đảm bảo, gồm cả các thành phần xuất hiện từ những tác động hệ thống như thành phần gắn với sự hiệu chỉnh và chuẩn đối chứng, đều góp phần vào sự phân tán.

[TCVN 9595-3:2013 (ISO/IEC Guide 98-3:2008), 2.2.3]

3.7

Độ không đảm bảo chuẩn (standard uncertainty)

Độ không đảm bảo của kết quả đo được thể hiện như là độ lệch chuẩn.

[TCVN 9595-3:2013 (ISO/IEC Guide 98-3:2008), 2.3.1]

3.8

Độ không đảm bảo chuẩn tổng hợp (combined standard uncertainty)

Độ không đảm bảo chuẩn của kết quả đo khi kết quả đó nhận được từ các giá trị của một số đại lượng đầu vào, bằng dương căn bậc hai tổng các số hạng, các số hạng là phương sai hoặc hiệp phương sai của các lượng đầu vào này được lấy trọng số theo kết quả đo biến động theo sự thay đổi trong các đại lượng này.

[TCVN 9595-3:2013 (ISO/IEC Guide 98-3:2008), 2.3.4]

3.9

Độ không đảm bảo mở rộng (expanded uncertainty)

Đại lượng xác định khoảng kết quả đo có thể được kỳ vọng phủ phần lớn phân bố các giá trị có thể quy cho đại lượng đo một cách hợp lý.

CHÚ THÍCH 1: Phần này có thể xem là xác suất phủ hoặc mức tin cậy của khoảng.

CHÚ THÍCH 2: Để kết hợp mức tin cậy cụ thể với khoảng được xác định bằng độ không đảm bảo mở rộng cần các giả thiết rõ ràng hoặc ngụ ý về sự phân bố xác suất đặc trưng bằng kết quả đo và độ không đảm bảo chuẩn tổng hợp. Mức tin cậy có thể quy cho khoảng này chỉ có thể được biết ở mức độ các giả thiết kể trên được chứng minh.

CHÚ THÍCH 3: Độ không đảm bảo mở rộng được gọi là độ không đảm bảo tổng thể ở đoạn 5 của Khuyến nghị INC-1 (1980)[2].

[TCVN 9595-3:2013 (ISO/IEC Guide 98-3:2008), 2.3.5]

3.10

Hỗn hợp khí chuẩn đã được chứng nhận (certificated reference gas mixture)

CRM

Hỗn hợp khí chuẩn, được đặc trưng bởi quy trình đo hợp lệ cho một hoặc nhiều đặc tính quy định, đi kèm một chứng chỉ mà cung cấp giá trị của đặc tính quy định, độ không đảm bảo kèm theo của nó, và lời công bố về truy nguyên nguồn gốc đo lường.

CHÚ THÍCH 1: Định nghĩa ở trên dựa trên định nghĩa của "vật liệu chuẩn đã được chứng nhận" trong ISO Guide 35 [3]. "Vật liệu chuẩn đã được chứng nhận" là một thuật ngữ chung; "hỗn hợp khí chuẩn đã được chứng nhận" là phù hợp hơn đối với ứng dụng này.

CHÚ THÍCH 2: Khái niệm về giá trị bao gồm các thuộc tính định tính như tính đồng nhất hoặc dãy. Các độ không đảm bảo đối với các thuộc tính như thế có thể được thể hiện như là xác suất.

CHÚ THÍCH 3: Các quy trình đo lường hợp lệ đối với sản xuất và chứng nhận các vật liệu chuẩn (như các hỗn hợp khí chuẩn đã được chứng nhận) được nêu trong, trong số những quy trình khác, TCVN 7366 (ISO Guide 34) [4] và TCVN 8245 (ISO Guide 35) [3].

CHÚ THÍCH 4: TCVN 7962 (ISO Guide 31) [5] đưa ra hướng dẫn về các nội dung của chứng nhận.

3.11

Chuẩn công tác của phép đo (working measurement standard)

WMS

Chuẩn phép đo được sử dụng thường xuyên để hiệu chuẩn hoặc kiểm tra xác định (kiểm chứng) các thiết bị đo hoặc hệ thống đo.

[ISO/IEC Guide 99:2007[6], 5.7]

CHÚ THÍCH: Trong TCVN 12047 (ISO 6974), chuẩn công tác của phép đo là CRM được sử dụng để thực hiện hiệu chuẩn thường xuyên hoặc kiểm tra đảm bảo chất lượng (xem 6.7).

3.12

Phép đo trực tiếp (direct measurement)

Phép đo mà các cấu tử riêng lẻ và/hoặc các nhóm của các cấu tử được xác định bằng cách so sánh với các cấu tử giống hệt trong CRM(s).

3.13

Phép đo gián tiếp (indirect measurement)

Phép đo mà các cấu tử riêng lẻ và/hoặc các nhóm của các cấu tử không có mặt trong CRM được xác định bằng cách sử dụng các hệ số đáp ứng tương đối với cấu tử chuẩn trong CRM(s).

3.14

Độ lặp lại (của các kết quả đo) [repeatability (of results of measurements)

Mức độ gần nhau theo thỏa thuận giữa các kết quả đo liên tiếp cùng đại lượng đo được tiến hành trong cùng điều kiện đo.

CHÚ THÍCH 1: Các điều kiện này được gọi là điều kiện lặp lại.

CHÚ THÍCH 2: Điều kiện lặp lại bao gồm:

- Cùng quy trình đo
- Cùng người quan trắc
- Cùng phương tiện đo, sử dụng trong cùng điều kiện.
- Cùng địa điểm
- Lặp lại trong một khoảng thời gian ngắn.

CHÚ THÍCH 3: Độ lặp lại có thể được biểu thị định lượng theo sự phân tán các đặc trưng của các kết quả.

[TCVN 9595-3:2013 (ISO/IEC Guide 98-3:2008), B.2.15]

3.15

Dải làm việc (working range)

Dải phần mol bị hạn chế được quy định đối với các phương pháp mô tả trong TCVN 12047 (ISO 6974)

3.16

Phần mol thô (raw mole fraction)

x^*

Phần mol của từng cấu tử trước khi áp dụng quá trình hiệu chính tổng của các phần mol để đồng nhất.

CHÚ THÍCH: Quá trình hiệu chính tổng của các phần mol để đồng nhất là sự chuẩn hóa hoặc, thường ít phổ biến, bởi chênh lệch hàm lượng metan.

3.17

Phần mol đã qua xử lý (processed mole fraction)

Phần mol của từng cấu tử sau khi áp dụng quá trình hiệu chính tổng của các phần mol để đồng nhất.

CHÚ THÍCH: Quá trình hiệu chính tổng của các phần mol để đồng nhất là sự chuẩn hóa hoặc, thường ít phổ biến, bởi chênh lệch hàm lượng metan.

3.18

Cấu tử cầu nối (bridge component)

Cấu tử được lựa chọn để cho phép kết hợp ("cầu nối") các kết quả đối với các cấu tử được đo bằng các thao tác phân tích khác nhau.

CHÚ THÍCH: Các thao tác khác nhau có thể là hai hoặc nhiều lần bơm mẫu và/hoặc hai hoặc nhiều các detector.

3.19

Sự chuẩn hóa quy ước (conventional normalization)

Sự chuẩn hóa mà nhờ đó tổng của phần mol thô được hiệu chính để đồng nhất bằng cách áp sự điều chỉnh tỷ lệ như nhau cho tất cả các cấu tử được đo.

CHÚ THÍCH: Mô tả đầy đủ về sự chuẩn hóa quy ước được nêu trong 5.5.

3.20

Sự chuẩn hóa giá trị trung bình (mean normalization)

Phương pháp chuẩn hóa mà nhờ đó các phân tích lặp lại đối với từng cấu tử được tính trung bình để tạo thành một dãy giá trị trung bình và các giá trị trung bình này sau đó được chuẩn hóa.

CHÚ THÍCH: Việc xử lý các dữ liệu sử dụng phương pháp này được mô tả trong 6.9.2.

3.21

Sự chuẩn hóa từng bước (run-by-run normalization)

Phương pháp chuẩn hóa mà nhờ đó từng phép phân tích lặp lại được chuẩn hóa một cách độc lập và sau đó trung bình của các giá trị đã được chuẩn hóa được tính toán.

CHÚ THÍCH: Việc xử lý các dữ liệu sử dụng phương pháp này được mô tả trong 6.9.3.

4 Ký hiệu

4.1 Ký hiệu

a_z hệ số của hàm hồi quy (z = 0, 1, 2 hoặc 3)

A ma trận trung gian được cấu thành từ Σ và B (xem Phụ lục B)

b_z tham số của hàm hồi quy (z = 0, 1, 2 hoặc 3)

b'_z tham số của hàm hồi quy được hiệu chính sau khi hiệu chuẩn thường xuyên (Phân tích loại 1)

$\bar{b}_z$ giá trị trung bình các tham số của hàm hồi quy (trong phương pháp "chuẩn hóa giá trị trung bình")

B ma trận có chứa sự ràng buộc (xem Phụ lục B)

D ma trận trung gian (xem Phụ lục B)

H ma trận trung gian được cấu thành từ Y, D và Σ (xem Phụ lục B)

k hệ số phủ

K hệ số đáp ứng tương đối theo cấu tử chuẩn

n_{bc} tổng số các cấu tử cầu nối

$n_{du,bc}$ tổng số các phép đo lặp lại song song của tất cả các cấu tử cầu nối ($\sum_{i=1}^{n_{bc}}[n_{du(bc_i)}-1]$) (xem Phụ lục B)

$n_{du(...)}$ tổng số các phép đo lặp lại song song (của cấu tử cầu nối trong ngoặc đơn) (xem Phụ lục B)

n_i tổng số các cấu tử (trực tiếp cộng gián tiếp, nhưng trừ "các cấu tử khác")

n_j tổng số lần bơm (và do vậy tổng số của các đáp ứng)

p áp suất

P tham số (xem Phụ lục H)

s độ lệch chuẩn

T tổng phần mol thô của tất cả các cấu tử

u(...) độ không đảm bảo chuẩn (của đại lượng trong ngoặc đơn)

U(...) độ không đảm bảo mở rộng (của đại lượng trong ngoặc đơn)

x phần mol đã được chuẩn hóa (xem Phụ lục C)

x^* phần mol thô

x' phần mol được tính toán bằng cách sử dụng phương thức chênh lệch hàm lượng metan

x^+ phần mol cầu nối từ nguyên liệu (xem Phụ lục B)

$\hat{x}$ phần mol đã điều chỉnh (từ hàm đáp ứng đường chuẩn)

y đáp ứng thiết bị của chất phân tích xác định

$\bar{y}$ giá trị trung bình đáp ứng thiết bị (trong phương pháp "chuẩn hóa giá trị trung bình")

$\hat{y}$ đáp ứng thiết bị đã được điều chỉnh (từ hàm đáp ứng đường chuẩn)

Y ma trận tính đến cho phần mol thô của tất cả các phép phân tích (xem Phụ lục B)

Z ma trận có các kết quả đã tính được (các phần mol cầu nối, chuẩn hóa hoặc cầu nối và chuẩn hóa) (xem Phụ lục B)

$\bar{\delta}$ sự phân bố trung bình của sai số phi tuyến tính

μ giá trị trung bình (xem Phụ lục H)

Γ sự phù hợp của phép đo

Σ ma trận phương sai-hiệp phương sai của dữ liệu đầu vào (xem Phụ lục B)

ω tổng số của các giai đoạn (xem Phụ lục H)

4.2 Chỉ số dưới

bc cấu tử cầu nối (bc_1, bc_2,..., bc_m, trong đó số các cấu tử cầu nối = n_{bc})

br nối tắt

cert đã chứng nhận (được nêu cho chứng chỉ của CRM)

corr đã hiệu chính (bằng cách áp dụng hệ số hiệu chính)

d1, d2 các detector (trong đó d1 và d2 là hai detector độc lập)

i cấu tử

ind các cấu tử hoặc nhóm các cấu tử được phân tích bằng phép đo gián tiếp

inj (áp suất khí quyển tại thời điểm) bơm (xem Phụ lục F)

j hỗn hợp/khí chuẩn

l bơm

norm chuẩn hóa

o gốc (đáp ứng) tại thời điểm hiệu chuẩn ban đầu hoặc đánh giá tính năng

oc các cấu tử khác

ref chuẩn (cấu tử hoặc áp suất)

wms chuẩn công tác của phép đo

ε chu kỳ (xem Phụ lục H) (tổng số của các giai đoạn = ω)

5 Nguyên tắc phân tích

5.1 Xem xét tổng thể

Tất cả các cấu tử hoặc các nhóm cấu tử có trong mẫu khí được phân tách bằng thiết bị sắc ký khí (GC) và được xác định thành phần bằng cách so sánh với dữ liệu hiệu chuẩn nhận được trong cùng điều kiện phân tích. Do vậy, các cấu tử có trong các khí hiệu chuẩn và trong mẫu khí phải được p hân tích với cùng hệ thống đo trong các điều kiện giống nhau.

Phân tích định lượng khí thiên nhiên có thể được thực hiện như một thao tác đơn hoặc qua nhiều thao tác phức (có thể được liên kết bởi các cấu tử "cầu nối"). Các thiết bị phân tích có thể được vận hành theo một trong hai chế độ phù hợp với đặc trưng ban đầu và hiệu chuẩn được sử dụng. Cũng có sự chênh lệch phụ thuộc vào tất cả các cấu tử được hiệu chuẩn hay không hoặc cùng được đo gián tiếp sử dụng hệ số "đáp ứng tương đối". Vì tổng của các phần mol cấu tử đã qua xử lý được yêu cầu là đồng nhất như nhau, sự chuẩn hóa được sử dụng để đạt được lập trình đó.

Ba phương pháp vận hành khả thi được mô tả trong 5.2.

CHÚ THÍCH: Việc sử dụng các phương pháp vận hành đơn và phức (có hoặc không có cầu nối) chắc chắn sẽ dẫn đến các độ không đảm bảo của các phần mol đã tính toán khác nhau. Nếu độ không đảm bảo đang xem xét, thì thí nghiệm viên được khuyên là xem xét phương pháp nào là phù hợp nhất đối với áp dụng chúng.

5.2 Phương pháp vận hành

5.2.1 Phương pháp vận hành đơn

Trong những phương pháp vận hành đơn, tất cả các mẫu cần đo được xác định bằng cách sử dụng bơm mẫu đơn và detector đơn. Trường hợp đặc biệt của phương pháp vận hành đơn là phương pháp vận hành phức không có cầu nối, như được mô tả trong 5.2.3.

5.2.2 Phương pháp vận hành phức có cầu nối

Các phương pháp vận hành phức dựa trên cơ sở việc sử dụng các hệ thống khác nhau (ví dụ nhiều hơn một lần bơm và/hoặc detector) để xác định các nhóm của các cấu tử.

Một đặc trưng quan trọng phân biệt các phương pháp vận hành phức có cầu nối với các phương pháp vận hành đơn là cỡ mẫu thực tế và/hoặc độ nhạy của detector khác nhau giữa các nhóm cấu tử. Đối với các phương pháp vận hành phức có cầu nối, các kết quả của các cấu tử trong các nhóm khác nhau được tập hợp bởi việc sử dụng cấu tử được đo trong từng lần bơm/hệ thống detector (cấu tử "cầu nối"). Tỷ lệ các tín hiệu cấu tử cầu nối được đo với từng phép phân tích, và các giá trị đáp ứng từ một hệ thống được điều chỉnh buộc tỷ lệ là bằng nhau với tỷ lệ được tìm thấy tại thời điểm hiệu chuẩn. Trong phương pháp này, sự thay đổi về đáp ứng với thời gian được ràng buộc là đồng nhất giữa các nhóm, và sự chuẩn hóa có thể được áp dụng theo cùng phương pháp như trong phương pháp vận hành đơn.

Cấu tử được lựa chọn làm cầu nối giữa các phần khác nhau của phép phân tích phải có các đặc tính sau đây:

- Cấu tử được đo với độ chụm tốt trong từng phần của phép phân tích; độ chính xác kém hơn của hai phép đo kiểm soát làm thế nào đạt được cầu nối tốt.
- Cấu tử được đo không có nhiễu tiềm ẩn từ các cấu tử khác, hoặc như dự kiến hoặc tình cờ (ví dụ oxy từ không khí), trong từng phần của phép phân tích.
- Sự đáp ứng của nó trong từng phần của phép phân tích trên toàn dải làm việc dự kiến là gần với trật tự đầu tiên đi qua gốc.

Phụ lục B mô tả phương thức thay thế đối với cầu nối sử dụng nhân tử Lagrange. Phương thức này có thể được sử dụng khi nó không thể phù hợp với các yêu cầu ở trên đối với cầu nối và nếu người sử dụng có thể chứng minh rằng sự phù hợp với Phụ lục B đưa ra các kết quả có thể chấp nhận được.

5.2.3 Các phương pháp vận hành phức không có cầu nối

Trường hợp không có cấu tử thích hợp làm cầu nối, phép phân tích sẽ được tiến hành trên nhiều hệ thống khác nhau (ví dụ nhiều hơn một lần bơm và/hoặc nhiều hơn một detector). Các phần còn lại của TCVN 12047 (ISO 6974), dữ liệu từ những phương pháp này được xử lý trong cùng phương thức như dữ liệu đối với các phương pháp vận hành đơn, các phương pháp vận hành phức không có cầu nối của nó là trường hợp đặc biệt.

Thiết bị sắc ký nhanh, nhỏ gọn được sử dụng cho phương pháp vận hành phức không cầu nối.

Việc sử dụng chuẩn hóa quy ước trong phương pháp vận hành phức không có cầu nối là giống với kết quả độ không đảm bảo bảo tồn của các phần mol đã được tính toán. Người sử dụng nên cân nhắc một cách cẩn thận khi nào sử dụng phương pháp vận hành phức không có cầu nối đưa ra phép phân tích mà phù hợp với mục đích.

5.3 Chế độ vận hành

Phụ thuộc và bản chất của đặc tính ban đầu và hiệu chuẩn của một máy phân tích, hai chế độ vận hành khác nhau có thể phân biệt được.

Phân tích loại 1 trước tiên xác định hàm đáp ứng bằng thiết bị hiệu chuẩn đa-điểm sử dụng CRM, tiếp theo bằng phân tích hồi quy. Các hàm đáp ứng này sau đó được sử dụng để tính toán các phần mol cấu tử trong các mẫu được phân tích dựa vào việc hiệu chuẩn này. Phân tích loại 1 không liên quan đến các sai số phi tuyến tính (xem 6.9.4).

Phân tích loại 2 giả thiết một hàm đáp ứng, và phân tích mẫu tiếp theo được tiến hành dựa vào các hiệu chuẩn thường xuyên sử dụng WMS đơn. Vì hàm đáp ứng giả định có thể khác với hàm thực. Phân tích loại 2 có thể có sai số phi tuyến tính, mà phải được đánh giá bằng thiết bị đánh giá tính năng đa-điểm được thực hiện theo ISO 10723 (xem 6.9.4).

5.4 Các cấu tử đo được trực tiếp và gián tiếp

Cấu tử được xác định trực tiếp qua phép phân tích là cấu tử được chứng nhận trong CRM, do đó nó được định lượng trực tiếp từ dữ liệu hiệu chuẩn.

Cấu tử được xác định gián tiếp qua phép phân tích là cấu tử không có trong CRM, do đó nó được định lượng qua hệ số đáp ứng tương đối. Phần mol của các cấu tử này được xác định bằng cách so sánh diện tích pic của cấu tử được xác định gián tiếp với diện tích của cấu tử đã được chứng nhận và bằng cách áp một hệ số đáp ứng tương đối thích hợp (xem Phụ lục D). Việc sử dụng hệ số đáp ứng tương đối (có độ không đảm bảo vốn có) tăng độ không đảm bảo của phần mol đo được.

5.5 Chuẩn hóa

Sự chuẩn hóa là một phương thức để xử lý phần mol thô mà hiệu chỉnh tổng để đồng nhất bằng cách áp dụng cùng tỷ lệ điều chỉnh đối với tất cả các cấu tử đo được. Nó được thích hợp nhất đối với các phép đo của khí thiên nhiên mà các độ không đảm bảo vượt trội ở đó được hiệu chỉnh cao đối với tất cả các cấu tử, vì chúng là kết quả của các tác động mà ảnh hưởng đến tất cả các cấu tử (như các thay đổi trong áp suất không khí khí quyển và độ trôi detector).

Đối với hỗn hợp có n_i cấu tử, ngoại trừ "các cấu tử khác", phần mol đã được chuẩn hóa của cấu tử i được tính theo phương trình (1):

$$x_i = \frac{x_i^*}{\sum_{i=1}^{n_c} x_i^*} \times (1 - x_{oc}) \quad , \qquad (1)$$

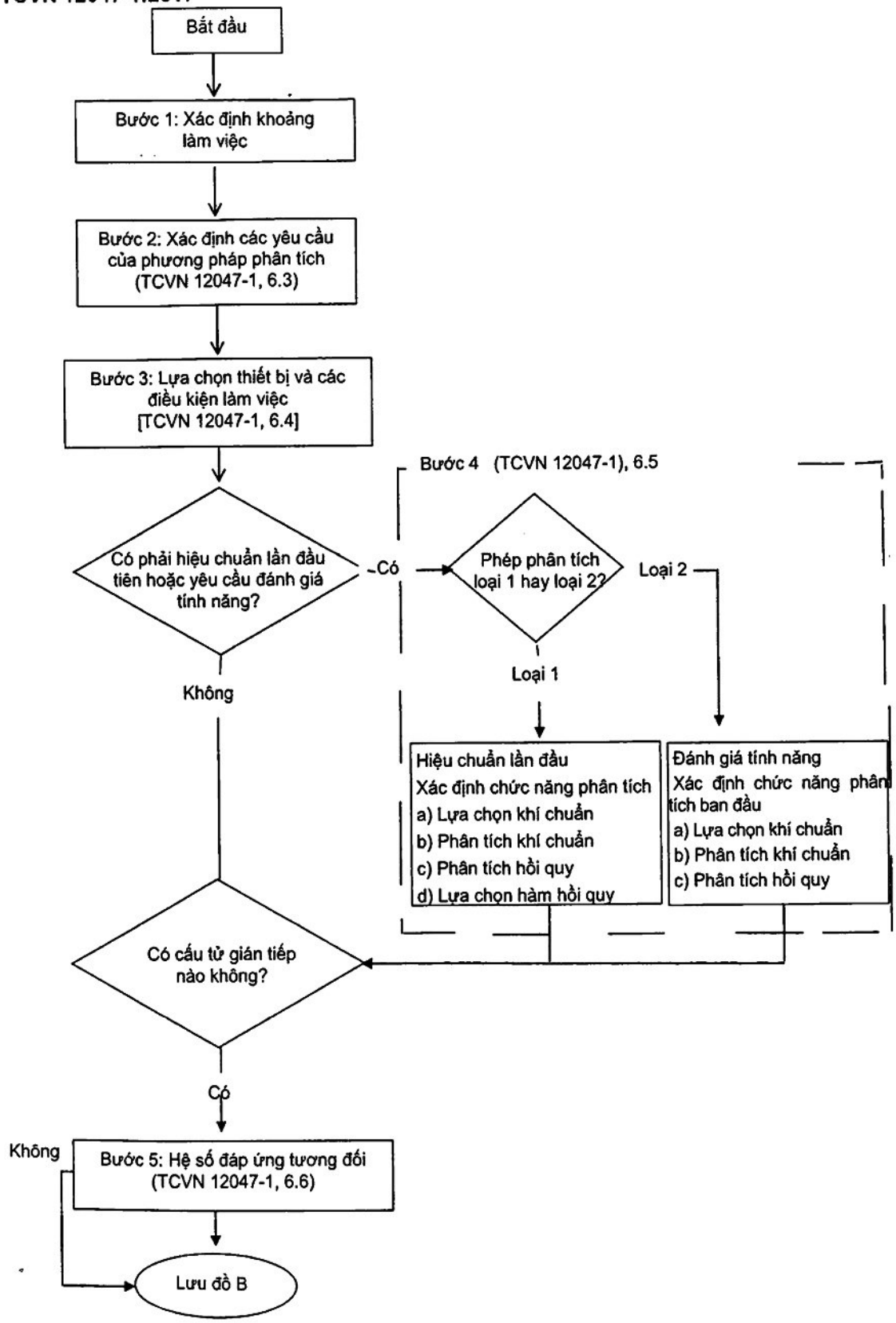
CHÚ THÍCH: Trong Phụ lục B có mô tả một phương thức thay thế đối với cầu nối và chuẩn hóa.

6 Quy trình phân tích

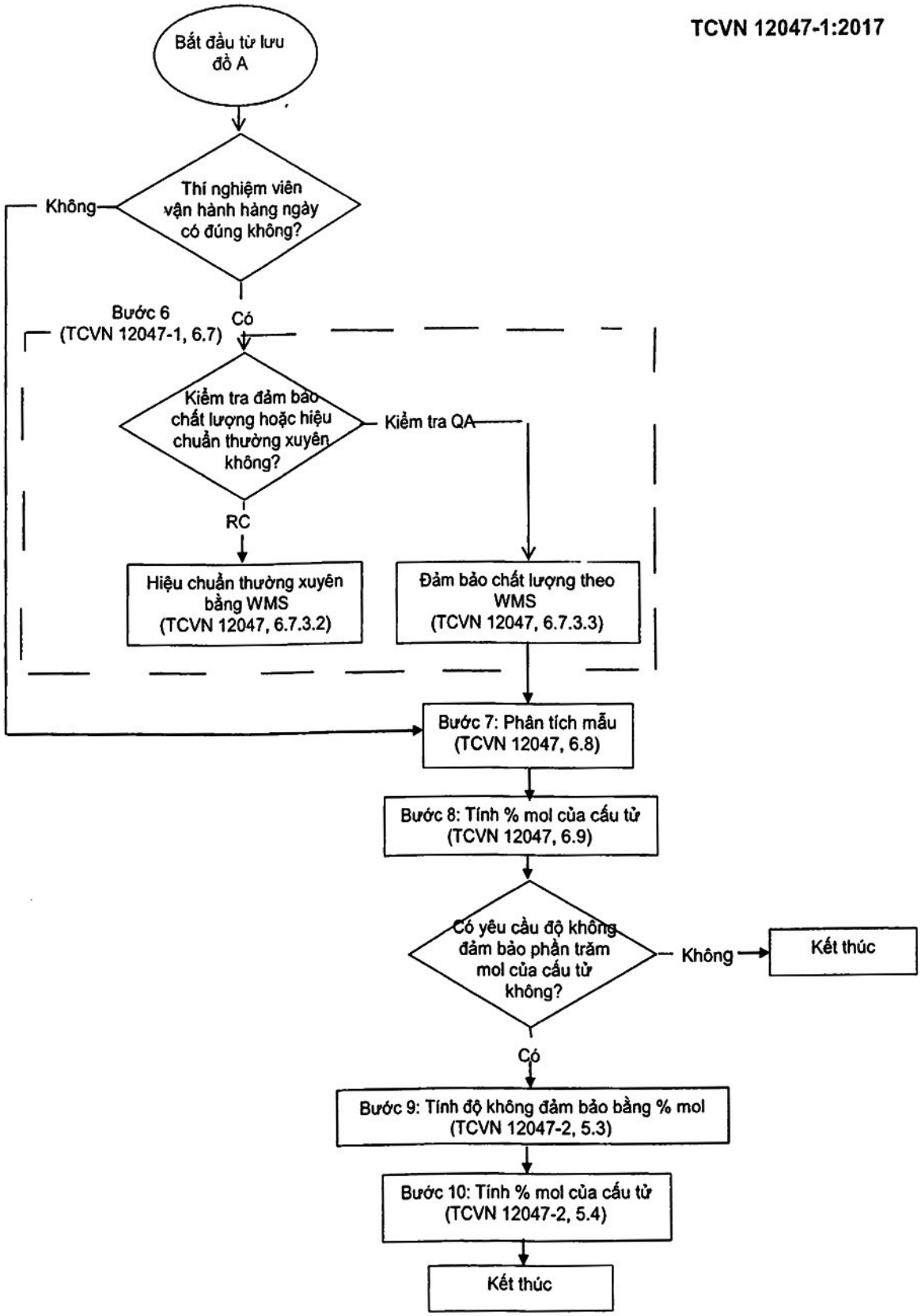
6.1 Xem xét tổng thể

Quá trình thiết lập sắc ký khí để phân tích khí thiên nhiên bao gồm các bước liên tiếp được nêu trong 6.2 đến 6.9, quyết định lựa chọn thích hợp tại Bước 4 (xem 6.5) trước khi máy phân tích có thể được đưa vào vận hành. Tại Bước 4, quá trình đang cài đặt cung cấp hoặc hiệu chuẩn đa điểm cơ bản (phân tích loại 1), ở đó tín hiệu ra từ phép hiệu chuẩn được sử dụng trong phân tích tiếp theo, hoặc để đánh giá tính năng (phân tích loại 2), mà phải là đối tượng của hiệu chuẩn đơn điểm trong sử dụng thông thường và trong đó dữ liệu từ việc đánh giá được yêu cầu đối với thành phần tính toán. Hiệu chuẩn cơ bản và các bước đánh giá có thể phải được lặp lại trong sử dụng vận hành tiếp theo, ví dụ khi có sự thay đổi đáng kể trong thành phần của khí được phân tích, thành phần của khí nằm ở ngoài khoảng của nó máy phân tích phải được hiệu chuẩn/đánh giá.

Quy trình đầy đủ để xác định phần mol [và độ không đảm bảo liên quan, xem TCVN 12047-2 (ISO 6974-2)] của từng cấu tử trong hỗn hợp khí thiên nhiên được trình bày dưới dạng biểu đồ trong các lưu đồ ở Hình 1 và Hình 2.



Hình 1 – Quy trình xác định phần mol [và độ không đảm bảo theo TCVN 12047-2 (ISO 6974-2) – Các bước từ 1 đến 5



Hình 2 – Quy trình xác định phần mol [và độ không đảm bảo theo TCVN 12047 (ISO 6974-2)] – Các bước từ 6 đến 10

6.2 Bước 1 – Xác định dải làm việc

6.2.1 Xác định dải làm việc đối với máy phân tích, đưa ra các phần mol nhỏ nhất và lớn nhất đối với tất cả các cấu tử được phân tích và ước lượng phần mol của các cấu tử không được phân tích. Dải làm việc phải được dựa trên cơ sở những thay đổi hợp lý về thành phần của khí được phân tích và trên các yêu cầu ứng dụng.

6.2.2 Các thay đổi có thể có trong thành phần của khí có thể được thiết lập như sau:

- Bằng cách đánh giá dữ liệu lịch sử, dữ liệu này thường có sẵn;
- Bằng cách thực hiện các phân tích mở rộng số lượng các mẫu đại diện của khí được phân tích, có tính đến các thay đổi có thể có của việc xử lý và chế biến dòng khí ngược; hoặc
- Bằng cách tham chiếu với quy định kỹ thuật của sản phẩm được phân phối và cung cấp được đưa ra bởi nhà vận hành mạng lưới.

6.2.3 Sau đó dải làm việc phải được xác định liên quan đến các thay đổi có thể có về thành phần của khí được phân tích, ở đó từng cấu tử áp dụng như sau:

- Dải làm việc tối thiểu không cao hơn phần mol dự kiến thấp nhất;
- Dải làm việc tối đa không thấp hơn phần mol dự kiến cao nhất.

6.2.4 Các phần mol của các cấu tử khác mà không được phân tích có thể được ước lượng từ dữ liệu lịch sử hoặc các phép phân tích mở rộng.

6.3 Bước 2 – Xác định các yêu cầu của phương pháp phân tích

Nguyên tắc chung các yêu cầu của phương pháp phân tích bằng cách xác định các khía cạnh sau đây:

- Các cấu tử được đo trực tiếp và (nếu được yêu cầu) các độ không đảm bảo, hoặc là dựa vào các cấu tử riêng lẻ hoặc là theo các dải phần mol;
- Các cấu tử được đo gián tiếp và (nếu được yêu cầu) các độ không đảm bảo, hoặc là dựa vào các cấu tử riêng lẻ hoặc là theo các dải phần mol;
- Các cấu tử được đo theo nhóm và và (nếu được yêu cầu) các độ không đảm bảo;
- Các cấu tử không được đo nhưng đối với giá trị không đổi là để được sử dụng cho các phần mol của chúng;
- Để sử dụng các cấu tử cầu nối hay không cho các phương pháp vận hành phức (và, nếu vậy, lựa chọn các cấu tử để sử dụng như các cấu tử cầu nối);
- Dù có thực hiện rửa ngược hay không; và
- Các cấu tử nhiễu bất kỳ.

CHÚ THÍCH: Các độ không đảm bảo điển hình của kết quả phân tích đối với các cấu hình khác nhau của hệ thống đo trực tuyến và phòng thử nghiệm có thể được tìm thấy trong TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) và các phần tiếp theo của TCVN 12047 (ISO 6974).

6.4 Bước 3 – Lựa chọn thiết bị và các điều kiện làm việc

Lựa chọn thiết bị và các điều kiện làm việc được yêu cầu. TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) và các phần tiếp theo của TCVN 12047 (ISO 6974) mô tả các phương pháp phân tích mà có dự định để được sử dụng liên kết với phần này của TCVN 12047 (ISO 6974). Các phương pháp khác, nếu được tài liệu hóa thích hợp, có thể được sử dụng thay thế cho TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) và các phần tiếp theo.

Lựa chọn phương pháp xử lý và bơm mẫu:

- Khí thiên nhiên được chứa trong chai chứa khí được kết nối với van lấy mẫu của máy sắc ký; hoặc
- Kết nối trực tiếp khí từ đường ống dẫn khí và thổi liên tục qua hệ van của máy sắc ký, và mẫu được bơm mẫu trực tiếp vào máy sắc ký

Hướng dẫn chi tiết về lấy mẫu được nêu trong ISO 10715[7].

CHÚ THÍCH: Chú ý đặc biệt cần được đưa ra để tránh sự ngưng tụ của các cấu tử nặng hơn khi áp suất mẫu bị giảm – xem ISO 16664[8] đối với thông tin chi tiết về xử lý các khí hiệu chuẩn và hỗn hợp khí.

Nếu hiệu chuẩn cơ bản hoặc đánh giá tính năng không được yêu cầu, và nếu máy phân tích sẽ được sử dụng cho vận hành thường xuyên, tiến hành kiểm tra đảm bảo chất lượng (QA) hoặc hiệu chuẩn thường xuyên [xem Bước 6 (6.7)].

Nếu hiệu chuẩn cơ bản hoặc đánh giá tính năng không được yêu cầu, và nếu máy phân tích sẽ chỉ được sử dụng để phân tích đơn, tiến hành phân tích các hỗn hợp chưa biết [xem Bước 7 (6.8)].

6.5 Bước 4 – Các đặc tính đáp ứng (hiệu chuẩn cơ bản hoặc đánh giá tính năng)

6.5.1 Xem xét tổng thể

Đối với các phân tích loại 1, phép xác định các đặc tính đáp ứng dựa theo cách thức của hiệu chuẩn ban đầu trong đó các hệ số $b_{z,i}$ của hàm phân tích được xác định đối với từng cấu tử. Vì hàm phân tích được xác định ngoại suy, không có sự gia tăng các sai số phi tuyến tính. Đối với việc vận hành thường xuyên, các hệ số của hàm phân tích được hiệu chỉnh rồi sau đó nhân với hệ số chuyển dịch [xem Bước 6 (6.7)].

Đối với các phân tích loại 2, phép xác định hàm phân tích của máy phân tích được giả định là bậc một với phần chắn zero (nghĩa là b_0, b_2 và b_3 là zero), và hàm phân tích giả định này được cập nhật liên tục theo định kỳ bằng phép phân tích WMS [xem Bước 6 (6.7)]. Giả định của đáp ứng bậc một với phần chắn zero đối với hàm phân tích có thể dẫn đến các sai số phi tuyến tính, và mục đích của đánh giá tính năng là để ước lượng độ lớn của nó để đánh giá tính phù hợp với mục đích và, nếu được yêu cầu, để cho phép việc hiệu chỉnh các phần mol đã được tính toán (xem 6.9.4). Nếu độ không đảm bảo của

phần mol được tính toán sử dụng TCVN 12047-2 (ISO 6974-2), những sai số phi tuyến tính này có thể đã được bao gồm trong Bảng độ không đảm bảo.

6.5.2 Tần suất

Hiệu chuẩn cơ bản hoặc đánh giá tính năng nên được tiến hành trong những trường hợp sau đây:

- Ngay sau lần (khi) lắp đặt đầu tiên của hệ thống bởi nhà cung cấp;
- Ngay sau lần (khi) vận hành trở lại sau khi thay thế bộ phận chính của hệ thống, ví dụ như van bơm, cột hoặc detector;
- Ngay sau lần (khi) vận hành trở lại sau khi không đạt kiểm tra QA của hệ thống [xem Bước 6 (6.7)];
- Tại những khoảng thời gian mà đã được chứng minh là thích hợp với ứng dụng, ví dụ không quá 12 tháng.

6.5.3 Lựa chọn khí chuẩn

Số lượng thích hợp của CRM phải được lựa chọn để xác định các hàm hồi quy. Điều này phụ thuộc và lịch sử và sự hiểu biết về hệ thống GC đang xem xét:

- Ở đó không có hiệu chuẩn cơ bản được thực hiện, hoặc các đa thức đáp ứng đã không được thiết lập bởi quy trình tương đương, khi đó tối thiểu bảy CRM nên được lựa chọn cho phép các đường cong hồi quy lên đến bậc ba theo bản chất.
- Ở đó hiệu chuẩn cơ bản ban đầu (hoặc quy trình tương đương) chỉ ra rằng đường cong hồi quy có thể được làm mẫu bằng hàm đa thức bậc một hoặc bậc hai, sau đó số lượng thích hợp các CRM nên được lựa chọn cho các hiệu chuẩn cơ bản kế tiếp.

"Số lượng thích hợp" các CRM có thể được xem xét có ba trong phạm vi tác động ở đó không có cấu tử chứng minh nhiều hơn đáp ứng đa thực bậc một, và năm trong phạm vi tác động ở đó không có cấu tử chứng minh nhiều hơn đáp ứng đa thực bậc hai.

Các CRM đã chọn thích hợp với dải làm việc của từng cấu tử (như đã xác định trong 6.2). Điều này có thể xảy ra do việc sử dụng một bộ các hỗn hợp đa cấu tử, mỗi bộ chứa các phần mol khác nhau của tất cả các cấu tử trực tiếp.

Các CRM được lựa chọn có thể là đa-cấu tử hoặc các hỗn hợp nhị nguyên với độ không đảm bảo thích hợp và luôn luôn là phù hợp với mục đích (xem ISO 6143 và ISO 6142[9]), nghĩa là độ không đảm bảo của từng cấu tử nên nhỏ vừa đủ mà nó cho độ không đảm bảo cuối cùng nhỏ có thể chấp nhận được sau khi truyền lại qua kho độ không đảm bảo đầy đủ.

CHÚ THÍCH: Không khả thi để tạo hỗn hợp với mỗi cấu tử ở mức cao nhất đã yêu cầu, hoặc tại mức thấp nhất, vì hầu hết CRM đa cấu tử sẽ có các thành phần khác với các hỗn hợp khí thiên nhiên "thực". Sẽ không thành vấn đề và sử dụng bình thường nếu như các hỗn hợp được bảo quản ổn định.

Các CRM nói chung được cung cấp với các độ không đảm bảo mở rộng được tính toán với hệ số phủ, *k*, thông thường bằng 2. Do vậy, hệ số phủ là 2 nên được sử dụng như là lựa chọn mặc định khi không có bất kỳ bằng chứng nào.

6.5.4 Đo khí chuẩn

Phân tích từng CRM trong số các CRM. Khuyến nghị thực hiện ít nhất 10 phép phân tích cho từng hỗn hợp khí chuẩn để chắc chắn các dữ liệu có nghĩa và độ không đảm bảo của chúng có độ chụm phù hợp với mục đích.

CHÚ THÍCH: Độ không đảm bảo được đề cập trong điều này không được sử dụng trong TCVN 12047-2 (ISO 6974-2), nhưng được yêu cầu nếu TCVN 12047-2 (ISO 6974-2) được sử dụng để xác định độ không đảm bảo của các phần mol.

Phụ thuộc vào số lượng các phép đo lặp lại, "độ không đảm bảo của độ không đảm bảo" của giá trị trung bình (nghĩa là độ lệch chuẩn tương đối là độ lệch chuẩn của giá trị trung bình) có thể là lớn một cách ngạc nhiên (bất thường): đối với 10 phép đo nó là 24 % (xem ISO/IEC Guide 98-3:2008, E.4.3). Do vậy không khuyến cáo sử dụng số lượng phép đo độ lặp lại nhỏ hơn khi xác định giá trị trung bình của độ lệch chuẩn.

Lập bảng các đáp ứng riêng lẻ với từng cấu tử trong mỗi chuẩn đối với mỗi sự lặp lại. Dữ liệu có thể được kiểm tra không ngoại lệ bằng cách sử dụng thử nghiệm phù hợp (xem Phụ lục E). Nếu xuất hiện số lạc, dữ liệu phải được đánh giá; số lạc chỉ được loại bỏ khi tìm ra các lý do kỹ thuật tạo nên.

6.5.5 Phân tích hồi quy

6.5.5.1 Hướng dẫn phân tích hồi quy

Khuyến nghị tiến hành phân tích bình phương tối thiểu đã tổng quát hóa (GLS). Phân tích GLS, phù hợp với ISO 6143, yêu cầu độ không đảm bảo của dữ liệu đầu vào được xác định và thực hiện bằng trọng số hồi quy cho các độ không đảm bảo này. Giá trị phần mol của từng cấu tử được tính, theo độ không đảm bảo của nó. Do vậy, GLS được sử dụng nếu TCVN 12047-2 (ISO 6974-2) được sử dụng tiếp theo trong xác định độ không đảm bảo của phần mol.

Trong các trường hợp khi độ không đảm bảo của phần mol cấu tử (và do vậy phù hợp với TCVN 12047-2 (ISO 6974-2) không được yêu cầu, hoặc là phân tích GLS bằng không (hoặc nhỏ không đáng kể) độ không đảm bảo đầu vào hoặc phân tích bình phương tối thiểu thông thường (OLS) có thể được sử dụng. Tuy nhiên, thậm chí khi độ không đảm bảo của phần mol cấu tử không được yêu cầu, thì vẫn khuyến nghị sử dụng GLS để xác định độ không đảm bảo đầu vào bất cứ khi nào có thể. Điều này được đưa ra để xác định phần mol cấu tử một cách đáng tin cậy nhất.

6.5.5.2 Phân tích bình phương tối thiểu đã tổng quát hóa

Hàm phân tích (hiệu chuẩn cơ bản) được trình bày trong công thức 2:

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

Hàm hiệu chuẩn (đánh giá tính năng) được trình bày trong công thức 3:

$$y_i = a_0 + a_1 x_{cert,i} + a_2 x_{cert,i}^2 + a_3 x_{cert,i}^3 \quad (3)$$

Các hệ số của hàm phân tích hoặc hàm hiệu chuẩn được tính bằng cách sử dụng phân tích hồi quy dữ liệu đầu vào sau:

- Các hàm lượng CRM (biểu thị là phần mol đã được chứng nhận), x_{cert};
- Các độ không đảm bảo chuẩn của hàm lượng CRM, $u(x_{cert})$ [được yêu cầu khi độ không đảm bảo được tính trong TCVN 12047-2 (ISO 6974-2)];
- Giá trị đáp ứng trung bình với các hàm lượng CRM, $\bar{y}_{cert,i}$;
- Độ không đảm bảo chuẩn của giá trị đáp ứng trung bình, $u(\bar{y}_{cert,i})$ được tính như sai số chuẩn của giá trị trung bình của tập hợp đáp ứng nhận được [được yêu cầu khi độ không đảm bảo đo được tính trong TCVN 12047-2 (ISO 6974-2)];

Nếu hiệu chính áp suất khí quyển được thực hiện, các đáp ứng phải được hiệu chính trước khi phân tích hồi quy, bằng cách áp dụng hệ số hiệu chính áp suất thích hợp. Phụ lục F đưa ra hướng dẫn hiệu chính đối với áp suất khí quyển.

Nếu phương pháp vận hành phức có cầu nối (xem 5.2.2) được sử dụng, giá trị đáp ứng trung bình cho phân tích hàm lượng tính được, đối với từng cấu tử thích hợp, thì giá trị các đáp ứng trung bình xuất hiện từ detector thứ hai hoặc detector tiếp theo, đáp ứng nhận được đối với cấu tử cầu nối nhân với tỷ số giữa các đáp ứng nhận được từ detector đầu tiên với các đáp ứng nhận được từ detector thứ hai hoặc detector tiếp theo, như được trình bày trong công thức 4:

$$\bar{y}_i = \bar{y}_{d2,i} \times \frac{y_{d1,bc}}{y_{d2,bc}} \quad (4)$$

Nếu được yêu cầu, độ không đảm bảo chuẩn của giá trị đáp ứng trung bình có được bằng cách sử dụng công thức 4 được tính như sai số chuẩn của bộ dữ liệu dẫn xuất trung bình.

Các tham số của hàm hồi quy được tính sau đó bằng phân tích hồi quy. Đối với các lý do được mô tả trong 6.5.5.1, khuyến nghị sử dụng GLS. Phần mềm thích hợp để thực hiện một phân tích như vậy được mô tả trong Phụ lục G.

Trong một số ít trường hợp cụ thể, các mức độ không đảm bảo chấp nhận được có thể là tương đối rộng. Trong những trường hợp này, độ không đảm bảo của các cấu tử nguyên liệu được đánh giá bằng phương pháp OLS. Sự tăng độ không đảm bảo từ phân tích hồi quy phải tuân thủ theo ISO/IEC Guide 98-3. Một phương thức như vậy, mà dựa trên hiểu biết độ không đảm bảo vốn có trong CRMs, phép phân tích và biến đổi đường cong hiệu chuẩn được nêu trong Phụ lục H.

Trong các trường hợp khi độ không đảm bảo của phần mol cấu tử [và do vậy phù hợp với TCVN 12047-2 (ISO 6974-2)] không được yêu cầu, hoặc là phân tích GLS bằng không (hoặc nhỏ

không đáng kể) độ không đảm bảo đầu vào hoặc phân tích bình phương tối thiểu thông thường (OLS) có thể được sử dụng. Tuy nhiên, thậm chí khi độ không đảm bảo của phần mol cấu tử không được yêu cầu, thì vẫn khuyến nghị sử dụng GLS để xác định độ không đảm bảo đầu vào bất cứ khi nào có thể. Điều này được đưa ra để xác định phần mol cấu tử một cách đáng tin cậy nhất.

6.5.5.3 Phân tích bình phương tối thiểu thông thường

Đối với phân tích bình phương tối thiểu thông thường, chỉ các thông số đầu vào $x_{cert,i}$ và $y_{cert,i}$ định nghĩa trong 6.5.5.2 cần được xác định. Nếu được yêu cầu, hiệu chính áp suất khí quyển và/hoặc cầu nối phải được thực hiện như mô tả trong 6.5.5.2.

Phần mềm thích hợp cho thực hiện phân tích OLS là có nhiều (phổ biến rộng rãi).

6.5.6 Lựa chọn hàm hồi quy

Hàm đa thức phải được sử dụng trong phân tích hồi quy và các hệ số phải được xác định bằng quy trình nêu trong ISO 6143 (nếu sử dụng GLS) hoặc sử dụng phần mềm phù hợp sau (nếu sử dụng OLS).

CHÚ THÍCH 1: Áp dụng điều này khi sử dụng GLS để xác định hàm hồi quy. Đối với phương pháp OLS, kiểm tra thống kê, ví dụ kiểm tra [10] -F theo tuần tự..., có thể được sử dụng để xác định phù hợp bậc của hàm đa thức.

Bậc của đa thức của mỗi cấu tử phải được lựa chọn với những giả định sau:

- Hàm đơn giản nhất mà đưa ra kết quả phù hợp được sử dụng để tránh mô tả đáp ứng thiết bị qua một hàm phức tạp không cần thiết.
- Số lượng các điểm hiệu chuẩn tối thiểu được khuyến nghị cho các loại hàm khác nhau được xem xét là 3 đối với hàm bậc 1, 5 đối với hàm bậc 2 và 7 đối với hàm bậc 3;
- Độ cong của hàm hồi quy có thể được mô tả bằng bậc 2 (và có thể bậc 3). Nếu những hàm này là không phù hợp, điều này có thể chỉ ra vấn đề do phương pháp hoặc thiết bị;
- Sự có mặt của phần mol tính toán lớn nhất hoặc nhỏ nhất trong đồ thị so với đáp ứng nằm trong dải làm việc chỉ ra vấn đề.

Hàm bậc 2 hoặc hàm bậc cao hơn phải chú ý khi áp dụng. Nói chung, các detector của sắc ký khí được sử dụng trong phân tích khí thiên nhiên (TCD và FID) có đặc trưng đáp ứng tuyến tính. Các đáp ứng phi tuyến thì thông thường quan sát đối với metan (cần chú ý sự quá tải của detector do phần mol rất rộng) hoặc gần với các giới hạn phát hiện chúng.

CHÚ THÍCH 2: Sử dụng CRM đơn cho hiệu chuẩn cơ bản của thiết bị sẽ không xác định dạng hiệu chính đối với hàm hồi quy. Do vậy, sử dụng phương thức này là nằm ngoài phạm vi của TCVN 12047-1 (ISO 6974-1).

Sự phù hợp đạt được được yêu cầu đối với cấu tử ith tại mỗi điểm hiệu chuẩn riêng lẻ bằng cách sử dụng quy trình kiểm tra sau. Đối với từng điểm hiệu chuẩn thực nghiệm (x_i,y_i), điểm hiệu chuẩn điều chỉnh $(\hat{x}_i, \hat{y}_i)$ được tính, bởi kết quả phân tích hồi quy được sử dụng để xác định hàm hồi quy. Tọa độ

$\hat{x}_i$ và $\hat{y}_i$ của điểm hiệu chuẩn điều chỉnh được ước lượng của hàm lượng giải tích thực và đáp ứng thực với khí chuẩn. Bằng phép dựng hình, đường cong đáp ứng tính được qua các điểm hiệu chuẩn được điều chỉnh. Mô hình đáp ứng được lựa chọn được xem xét so sánh với bộ dữ liệu hiệu chuẩn nếu các điều kiện sau thỏa mãn với từng điểm hiệu chuẩn (l = 1,2,..., n_l):

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

CHÚ THÍCH 3: Trong hầu hết tất cả các trường hợp, điều kiện này là tương đương với yêu cầu mà đường cong đáp ứng tính được đi qua mỗi thực nghiệm "hiệu chuẩn hình chữ nhật", $[x_{i,l} \pm ku(x_{i,l}), y_{i,l} \pm ku(y_{i,l})]$, dựa trên cơ sở độ không đảm bảo mở rộng $U = ku \cdot A$, hệ số phủ $k = 2$ được sử dụng cho phép thử này.

Nếu thừa nhận mô hình thử nghiệm sai, có thể có một cách khác kiểm tra các mô hình đáp ứng khác cho tới khi mô hình được tìm thấy phù hợp với bộ dữ liệu hiệu chuẩn. Một khả năng khác là kiểm tra và có thể điều chỉnh dữ liệu hiệu chuẩn.

Để kiểm tra tính hiệu quả sự phù hợp của hàm hồi quy triển vọng, tính sự phù hợp của phép đo, Γ, định nghĩa là giá trị lớn nhất sự chênh lệch trọng số giữa tọa độ được đo và các điểm hiệu chuẩn được điều chỉnh $(l = 1,2,....,n_l)$sau:

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

Nếu $\Gamma \le 2$. Hàm có thể chấp nhận được.

Nếu có nhiều hàm được xem xét và tìm thấy có thể chấp nhận được, thì hàm có các tham số ít nhất được lựa chọn để sử dụng.

Mỗi đường cong đáp ứng tính toán phải được kiểm tra bề ngoài. Sự kiểm tra bề ngoài này là cần thiết để phát hiện "sự tương quan giả (không thật)", chúng có thể xảy ra không được phát hiện bởi sự kiểm tra tại chỗ của đường cong phù hợp với các điểm hiệu chuẩn. Chẳng hạn như tương quan giả có thể xảy ra với hàm đáp ứng đa thức, mà chúng có thể hiển thị không đơn điệu với sự phù hợp tốt tại chỗ. Trong trường hợp khác của sự tương quan giả có thể xảy ra nếu lỗi, khi độ không đảm bảo của dữ liệu hiệu chuẩn là rất nhỏ. Các điểm hiệu chuẩn này thì sai số đưa ra với trọng số rất cao. Do đó, đường chuẩn buộc qua các điểm này với sự ảnh hưởng không nhiều cho các điểm hiệu chuẩn khác.

6.6 Bước 5 – Hệ số đáp ứng tương đối

Khi không có cấu tử được đo gián tiếp, bước này được bỏ qua thiết lập máy phân tích.

Hệ số đáp ứng tương đối cho các nhóm cấu tử được đo gián tiếp nêu trong Phụ lục D. Ở một nhóm các cấu tử, ví dụ C_{6+}, được đo gián tiếp, phải sử dụng phép phân tích mở rộng mẫu điển hình để định lượng tổng lượng C_{6+} và cũng như các cấu tử chuẩn, ví dụ như propan hoặc n-butan. Sự so sánh tiếp theo của diện tích cấu tử chuẩn và đáp ứng của nhóm các cấu tử được xác định cho phép hệ số đáp ứng tương đối tính toán được.

CHÚ THÍCH 1: Sử dụng hệ số đáp ứng tương đối (mà có độ không đảm bảo vốn có) tăng độ không đảm bảo của phần mol được đo.

CHÚ THÍCH 2: Bằng việc sử dụng hệ số đáp ứng tương đối của C_n "thông thường" chất đồng phân của phần trăm C_{n+}, ở đây n là số các nguyên tử cacbon, có thể dẫn đến sai số hệ thống chính.

6.7 Bước 6 – Kiểm tra hiệu chuẩn thường xuyên/kiểm tra đảm bảo chất lượng

6.7.1 Xem xét tổng thể

Hiệu chuẩn thường xuyên sử dụng bơm định kỳ chuẩn công tác của phép đo (WMS) để hoặc là hiệu chỉnh các hệ số của hàm phân tích (phân tích loại 1) hoặc để cập nhật các hệ số $b_{1,i}$ của hàm phân tích giả định (phân tích loại 2).

CHÚ THÍCH 1: WMS có thể có thành phần khác với các CRM được sử dụng trong bước 4 (xem 6.5).

Kiểm tra đảm bảo chất lượng sử dụng bơm định kỳ WMS nhằm xác định độ ổn định hệ thống đo có vượt quá thời gian theo các hướng dẫn được trình bày trong Điều 7. Tác động thích hợp sẽ được thực hiện để thiết lập các giá trị đối với các hệ số nếu tính năng của hệ thống lỗi thì các yêu cầu được thiết lập để đáp ứng.

Đối với vận hành thường xuyên của phân tích loại 1, các hệ số của hàm phân tích (được xác định trong bước 4; xem 6.5) được hiệu chỉnh theo trình tự bằng cách áp dụng hệ số thang chia. Hệ số thang chia là đáp ứng với WMS nhận được ngay sau khi hiệu chuẩn cơ bản (ban đầu) chia cho giá trị hiện tại của nó, được trình bày trong công thức 5:

$$b'_{z,i} = b_{z,i} \frac{y_{o,i,wms}}{y_{i,wms}} \qquad (5)$$

Công thức 5 mô tả phương thức được sử dụng thông thường cho hiệu chỉnh các hệ số của hàm phân tích. Các phương thức khác đối với việc hiệu chỉnh có thể được sử dụng, nhưng chỉ khi người sử dụng có thể điều chỉnh mà sự hiệu chỉnh phù hợp hơn cho mục đích đối với thiết bị của chúng.

Trong phân tích loại 2, hàm phân tích của máy phân tích được giả định (giả thiết) là bậc 1 với phần chắn zero (nghĩa là, b_0, b_2 và b_3 là bằng không) và hàm phân tích được giả định này được cập nhật theo định kỳ bởi sự hiệu chuẩn thường xuyên (nghĩa là phân tích WMS). Xem công thức 6:

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

CHÚ THÍCH 2: $b_{i,1}$ là thuận nghịch của "hệ số đáp ứng".

6.7.2 Tần suất

Hiệu chuẩn thường xuyên hoặc khoảng đảm bảo chất lượng phụ thuộc chính (nhiều) vào hệ thống đo và hoàn cảnh (ngữ cảnh) đo. Do vậy nó không thể cho giá trị chung, nhưng khoảng phải được xác định bằng cả hai quy trình sau đây:

- Trong trường hợp không hiệu chuẩn thường xuyên/ khoảng đảm bảo chất lượng danh nghĩa đã được thiết lập, hệ thống phải được hiệu chuẩn và sau đó thử nghiệm, mà không cần hiệu chuẩn hoặc điều chỉnh thêm, cho đến khi mà tính năng của hệ thống không đáp ứng các yêu cầu. khi khoảng thời gian không đáp ứng (lỗi) đã được thiết lập, thì khoảng thời gian ngắn hơn thời gian này được chọn bằng cách hiệu chuẩn thường xuyên/khoảng đảm bảo chất lượng.
- Trong trường hợp hiệu chuẩn thường xuyên/ khoảng đảm bảo chất lượng danh nghĩa đã được thiết lập, hệ thống phải được hiệu chuẩn và sau đó thử nghiệm, mà không cần hiệu chuẩn hoặc điều chỉnh thêm, cho đến khi hiệu chuẩn thường xuyên danh nghĩa/khoảng đảm bảo chất lượng vượt yêu cầu. Tính năng hệ thống đưa ra đã đáp ứng các yêu cầu, thì khoảng thời gian danh nghĩa có thể được chọn để sử dụng. Nếu tính năng của hệ thống không đáp ứng các yêu cầu trên hiệu chuẩn thường xuyên danh nghĩa/khoảng đảm bảo chất lượng, thì khoảng thời gian ngắn hơn mà các yêu cầu được đáp ứng phải được lựa chọn bằng cách hiệu chuẩn thường xuyên/khoảng đảm bảo chất lượng.

Trong thực tế, khoảng thời gian giữa các lần hiệu chuẩn thường xuyên/kiểm tra đảm bảo chất lượng có thể nằm (dao động) trong khoảng ít hơn một tuần cho đến mỗi năm một lần.

6.7.3 Quy trình

6.7.3.1 Xem xét tổng thể

Thực hiện yêu cầu số lần bơm mẫu của WMS. Nếu hiệu chính áp suất khí quyển được thực hiện, hiệu chính đáp ứng trung bình bằng cách áp dụng hệ số hiệu chính áp suất (xem Phụ lục F). Xác định đáp ứng trung bình của máy phân tích cho từng cấu tử.

6.7.3.2 Hiệu chuẩn thường xuyên

Đối với phân tích loại 1, các hệ số của hàm phân tích đối với từng cấu tử – nhận được ở lần hiệu chuẩn cơ bản (ban đầu) – được hiệu chính bằng cách nhân chúng với tỷ lệ của đáp ứng trung bình hiện có chuẩn công tác phép đo (WMS) với giá trị trung bình nhận được ở lần hiệu chuẩn cơ bản.

Đối với phân tích loại 2, hệ số của hàm phân tích giả định được cập nhật.

6.7.3.3 Kiểm tra đảm bảo chất lượng

Thực hiện kiểm tra đảm bảo chất lượng theo quy trình lưu đồ kiểm soát được công nhận. Hướng dẫn kiểm tra đảm bảo chất lượng được trình bày trong Phụ lục H.

6.8 Bước 7 – Phân tích mẫu

Phương thức tiến hành phân tích hỗn hợp khí thiên nhiên phụ thuộc vào cách thức lấy mẫu và đưa vào máy phân tích.

Trong trường hợp hỗn hợp khí được lấy mẫu vào xylanh và mẫu khí sau đó được lấy từ xylanh và bơm vào máy phân tích, khuyến nghị rằng 10 phép phân tích được thực hiện (xem các ý kiến về số lượng phép phân tích lặp lại trong 6.5.4). Nếu máy phân tích được vận hành dưới điều kiện kiểm soát thống

kê, thì cho phép thực hiện các phân tích ít hơn và ước lượng đánh giá độ không đảm bảo từ dữ liệu thống kê trước đó được sử dụng. Các máy phân tích trong phòng thử nghiệm được vận hành phổ biến theo phương thức này.

Trong trường hợp mẫu khí thiên nhiên đưa tới máy phân tích được lấy từ nguồn mà thành phần của khí có thể thay đổi theo thời gian (ví dụ lấy khí thiên nhiên từ đường ống) hoặc khi lượng mẫu nhỏ, thì nó sẽ không thể thực hiện phép phân tích lặp lại của mẫu khí. Trong trường hợp này máy phân tích phải được vận hành dưới điều kiện kiểm soát thống kê và độ lệch chuẩn được xác định trước để có thể tính toán độ không đảm bảo của phần mol cấu tử. Ứng dụng của các máy phân tích được vận hành phổ biến theo cách này.

CHÚ THÍCH: Đối với những trường hợp sau này (mà phép phân tích lặp lại là không thể), hai phương pháp được đề cập trong Bước 8 (6.9) – Phương pháp chuẩn hóa trung bình và phương pháp chuẩn hóa từng bước - đồng quy (hội tụ). Công thức 7 và công thức 16 (tính các giá trị trung bình của phần mol) là giống nhau. Nếu tính toán độ không đảm bảo của phần mol, công thức 5 và công thức 16 trong TCVN 12047-2 (ISO 6974-2) cũng giống nhau.

Khuyến nghị dữ liệu độ lệch chuẩn được yêu cầu nhận được từ dữ liệu hiệu chuẩn cơ bản. Tuy nhiên, độ lệch chuẩn có liên quan chặt chẽ với phần mol, nó được chấp nhận để thu được độ lệch chuẩn từ phép phân tích lặp lại của WMS (được sử dụng cho mục đích kiểm soát thống kê) cho các thành phần của WMS gần với khí trong phép phân tích.

6.9 Bước 8 – Tính toán phần mol cấu tử

6.9.1 Xem xét tổng thể

Có một số phương pháp có thể dùng cho xử lý dữ liệu $y_{i,l}$ mà được dử dụng để tính phần mol. Hai phương pháp được sử dụng phổ biến (thông dụng) được đưa ra ở dưới đây.

a) Sự chuẩn hóa giá trị trung bình: Phân tích lặp lại đối với từng cấu tử được tính trung bình để tạo thành một dãy giá trị trung bình và các giá trị trung bình này sau đó được chuẩn hóa. Việc xử lý dữ liệu sử dụng phương pháp này được mô tả trong 6.9.2.

b) Sự chuẩn hóa từng bước: Mỗi phép phân tích lặp lại được chuẩn hóa một cách độc lập; trung bình các giá trị được chuẩn hóa này sau đó được tính toán. Xử lý dữ liệu sử dụng phương pháp này được mô tả trong 6.9.3 và cho (tính được) các giá trị y_i đối với mỗi phép phân tích.

CHÚ THÍCH 1: Thực hiện sự chuẩn hóa dùng để hiệu chỉnh áp suất, nghĩa là hiệu chỉnh các giá trị đáp ứng trung bình của mẫu đối với sự thay đổi theo áp suất khí quyển (xem Phụ lục F), không cần thiết.

6.9.2 Tính toán phần mol cấu tử sử dụng phương pháp chuẩn hóa giá trị trung bình

6.9.2.1 Các phương pháp vận hành đơn hoặc các phương pháp vận hành phức không có cầu nối

Tính giá trị đáp ứng trung bình với n_l lần bơm mẫu theo công thức 7:

$$\overline{y_i} = \frac{\sum_{l=1}^{l=n_l} y_{i,l}}{n_l} \quad (7)$$

6.9.2.2 Các phương pháp vận hành phức có cầu nối

Nếu phương pháp vận hành phức có cầu nối (xem 5.2.2) được sử dụng thì đáp ứng với các hàm lượng giải tích được tính toán cho mỗi khoảng cấu tử, là đáp ứng từ detector thứ hai hoặc detector tiếp theo nhân với tỷ số đáp ứng thu được đối với cấu tử cầu nối sử dụng detector thứ nhất với các đáp ứng thu được sử dụng detector thứ hai hoặc detector tiếp theo, được đưa ra trong công thức 8:

$$y_i = y_{d2,i} \times \frac{y_{d1,bc}}{y_{d2,bc}} \quad (8)$$

6.9.2.3 Tính toán phần mol thô

Tính toán phần mol thô từ giá trị đáp ứng trung bình và hoặc là hàm hiệu chuẩn (phân tích loại 1) hoặc hàm hiệu chuẩn giả định (phân tích loại 2), theo (sử dụng) công thức 9:

$$x_i^* = \overline{b_{0,i}} + \overline{b_{1,i} y_i} + \overline{b_{2,i} y_i^2} + \overline{b_{3,i} y_i^3} \quad (9)$$

Thuật ngữ $b_{z,i}$ theo hàm hiệu chuẩn là ước lượng của $\overline{b_{z,i}}$. Đối với phân tích loại 2, b_0, b_2 và b_3 bằng 0.

Nếu hiệu chuẩn thường xuyên được thực hiện, sau đó các giá trị được hiệu chỉnh cuối cùng của các hệ số hàm phân tích (phân tích loại 1) hoặc hệ số đáp ứng được cập nhật sau cùng (phân tích loại 2) phải được thực hiện [xem Bước 6 (6.7)].

6.9.2.4 Các cấu tử gián tiếp

Đối với tất cả các phương pháp vận hành đơn và phức, tính toán phần mol thô của các cấu tử gián tiếp trong mẫu theo công thức 10:

$$x^*_{ind,i} = K_i \times \frac{\overline{y_{ind,i}}}{y_{ref}} \times x^*_{ref} \quad (10)$$

Các hệ số đáp ứng tương đối, K_i, sử dụng detector ion hóa ngọn lửa (FIDs) và detector dẫn nhiệt (TCDs) được nêu trong Phụ lục D. Phép đo các cấu tử chỉ có hiệu lực khi độ không đảm bảo vốn có theo các hệ số đáp ứng tương đối được đánh giá một cách chính xác.

6.9.2.5 Chuẩn hóa

Tính phần mol chuẩn hóa theo công thức 11:

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

Trong đó, đối với phương pháp vận hành đơn hoặc phương pháp vận hành phức không có cầu nối:

$$T = \sum_{i=1}^{n_1} x^*_i$$

Hoặc, đối với phương pháp vận hành phức có cầu nối:

$$T = \sum_{i=1}^{bc_1} x_i^* + \sum_{i=bc_1+1}^{bc_2} x_i^* + \ldots + \sum_{i=bc_m+1}^{n_1} x_i^*$$

Trong đó

m là số các cấu tử cầu nối (bc_1, bc_2, ... bc_m).

6.9.3 Tính toán phần mol cấu tử sử dụng phương pháp chuẩn hóa từng bước (run-by-run)

6.9.3.1 Xem xét tổng thể

Quy trình tính phần mol cấu tử sử dụng phương pháp chuẩn hóa từng bước được mô tả từ 6.9.3.2 đến 6.9.3.6.

6.9.3.2 Phương pháp vận hành phức có cầu nối

Nếu phương pháp vận hành phức có cầu nối (xem 5.2.2) được sử dụng thì đáp ứng với các hàm lượng giải tích được tính toán cho mỗi khoảng cấu tử, là đáp ứng từ detector thứ hai hoặc detector tiếp theo nhân với tỷ số đáp ứng thu được đối với cấu tử cầu nối sử dụng detector thứ nhất với các đáp ứng thu được sử dụng detector thứ hai hoặc detector tiếp theo:

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

6.9.3.3 Tính toán phần mol thô

Tính toán phần mol thô cho chuỗi lần bơm của mẫu chưa biết thành phần, sử dụng hoặc hàm hiệu chuẩn (phân tích loại 1) hoặc hàm hiệu chuẩn giả định (phân tích loại 2), theo công thức 13:

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

Thuật ngữ $b_{z,i}$ của hàm hiệu chuẩn là ước lượng của $b_{z,i,l}$. Đối với phân tích loại 2, b_0, b_2 và b_3 bằng 0.

Nếu hiệu chuẩn thường xuyên được thực hiện, sau đó các giá trị được hiệu chỉnh cuối cùng của các hệ số hàm phân tích (phân tích loại 1) hoặc hệ số đáp ứng được cập nhật sau cùng (phân tích loại 2) phải được thực hiện [xem Bước 6 (6.7)].

6.9.3.4 Các cấu tử gián tiếp

Đối với tất cả các phương pháp vận hành đơn và phức, tính toán phần mol thô của các cấu tử gián tiếp trong mẫu theo công thức 14:

$$x^{*}_{ind,i,l} = K_i \times \frac{y_{ind,i,l}}{y_{ref,i}} \times x^{*}_{ref,i} \qquad (14)$$

Các hệ số đáp ứng tương đối, K_i, sử dụng detector ion hóa ngọn lửa (FIDs) và detector dẫn nhiệt (TCDs) được nêu trong Phụ lục D. Phép đo các cấu tử chỉ có hiệu lực khi độ không đảm bảo vốn có theo các hệ số đáp ứng tương đối được đánh giá một cách chính xác.

6.9.2.5 Sự chuẩn hóa

Tính phần mol chuẩn hóa theo công thức 15:

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

Trong đó, đối với phương pháp vận hành đơn hoặc phương pháp vận hành phức không có cầu nối:

$$T_l = \sum_{i=1}^{n_l} x^{*}_{i,l}$$

Hoặc, đối với phương pháp vận hành phức có cầu nối:

$$T_l = \sum_{i=1}^{bc_1} x^{*}_{i,l} + \sum_{i=bc_1+1}^{bc_2} x^{*}_{i,l} + \ldots + \sum_{i=bc_m+1}^{n_l} x^{*}_{i,l}$$

Trong đó

m là số các cấu tử cầu nối (bc_1, bc_2, ... bc_m).

6.9.3.6 Tính giá trị trung bình của phần mol

Tính giá trị trung bình phần mol được chuẩn hóa theo công thức 16:

$$\overline{x_i} = \frac{\sum_{l=1}^{l=n_l} x_{i,l}}{n_l} \qquad (16)$$

6.9.4 Sai số phi tuyến (không tuyến tính) (phân tích loại 2)

Trong phân tích loại 2, sai số không tuyến tính có thể tăng vì sự khác nhau giữa đáp ứng thực và đáp ứng giả định của máy phân tích. Như vậy sai số không tuyến tính phụ thuộc vào thành phần của WMS, thành phần của mẫu cần xác định (chưa biết thành phần) và dạng đáp ứng thực (nghĩa là hàm hiệu chuẩn, như được xác định bởi sự đánh giá tính năng).

Sai số không tuyến tính có thể được xác định bởi phép phân tích hai hoặc nhiều hơn CRMs có thành phần được lựa chọn gần như nhau hoặc được tính toán, đối với một chuỗi các thành phần giả định, thành phần của WMS và hàm hiệu chuẩn được xác định trong quá trình đánh giá tính năng.

Lý tưởng nhất, máy phân tích phải được thiết lập như vậy để đảm bảo rằng trung bình $\overline{\delta_i}$ của sự phân bố sai số không tuyến tính $\delta(x_i^*)$ được xác định trên dải phân tích của máy phân tích gần bằng zero. Trong trường hợp như vậy, không được thực hiện (áp dụng) hiệu chính. Nếu độ không đảm bảo tính theo phần mol được yêu cầu, hệ số hiệu chính gồm thuật ngữ được bổ sung trong kho độ không đảm bảo; xem TCVN 12047-2:2017 (ISO 6974-2:2012), công thức 3 và công thức 14.

Sai số không tuyến tính được hiệu chính bằng cách xác định sự phân bố của sai số không tuyến tính đối với dải các thành phần tương ứng giả định với dải phân tích của thiết bị. Tính sai số tuyến tính trung bình cho sự phân bố và, nếu không gần bằng zero, áp dụng hệ số hiệu chính được nêu trong công thức 17 khi sử dụng phương pháp chuẩn hóa trung bình hoặc công thức 18 khi sử dụng phương pháp chuẩn hóa từng bước:

$$x_{i,corr}^* = x_i^* - \overline{\delta_i} \quad (17)$$

$$x_{i,j,corr}^* = x_{i,j}^* - \overline{\delta_i} \quad (18)$$

Giá trị $\overline{\delta_i}$ sẽ phụ thuộc vào độ lớn mà hàm phân tích thực của sai số máy phân tích từ đáp ứng tuyến tính giả định có phần chắn zero, dải phân tích của thiết bị, và thành phần được chọn đối với WMS được sử dụng trong hiệu chuẩn thường xuyên.

CHÚ THÍCH: TCVN 12047-2 (ISO 6974-2) sử dụng x_i^* và $x_{i,j}^*$ là các ký hiệu phổ biến (chung) cho phần mol thô, cho dù phần mol đã được hiệu chính vẫn có sai số không tuyến tính.

7 Biểu đồ kiểm soát

Biểu đồ kiểm soát phải được sử dụng để xác định cho dù hệ thống đang làm việc đạt yêu cầu. Biểu đồ kiểm soát sử dụng được nêu trong Phụ lục H.

8 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau:

a) Nhận dạng mẫu bao gồm

- Thời gian và ngày lấy mẫu (nếu có sẵn)
- Điểm lấy mẫu (nơi lấy mẫu) (nếu có sẵn)
- Xác định số lượng xylanh (hoặc lọ) được sử dụng cho mẫu

b) Thông tin về phương pháp sắc ký khí được sử dụng, bao gồm

- Tham khảo các phần của TCVN 12047 (ISO 6974) hoặc các phương pháp khác, và

- Bất kỳ độ lệch có ý nghĩa nào từ phương pháp chuẩn;

c) Thông tin phân tích, bao gồm

- Kết quả phân tích, biểu thị bằng phần mol,
- Đối với các phép phân tích được sử dụng trong TCVN 12047-2 (ISO 6974-2), độ không đảm bảo mở rộng của giá trị phân tích (hệ số phủ, k, được sử dụng cho độ không đảm bảo mở rộng, k thường là 2)
- Ngày phân tích, và
- Thông tin về bất cứ hiệu chuẩn nào được thực hiện cho tạp chất trong không khí hoặc các khí khác.

d) Thông tin phòng thử nghiệm, bao gồm

- Ngày ban hành báo cáo,
- Tên và địa chỉ của phòng thử nghiệm, và
- Ký tên của người có thẩm quyền.

CHÚ THÍCH: Các kết quả phân tích được thực hiện theo TCVN 12047 (ISO 6974) có thể được sử dụng kết hợp với thông tin bổ sung cho sự chứng nhận của hỗn hợp khí chuẩn đã được chứng nhận (CRM).

Phụ lục A

(Tham khảo)

So sánh phạm vi áp dụng và đặc tính của các phương pháp phân tích được quy định trong TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) đến TCVN 12047-6 (ISO 6974-6)

Bảng A.1– Phạm vi áp dụng của các phương pháp phân tích được quy định trong TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) đến TCVN 12047-6 (ISO 6974-6)

Các cấu tử được đo	Dải phần mol			
	TCVN 12047-3 (ISO 6974-3)	TCVN 12047-4 (ISO 6974-4)	TCVN 12047-5 (ISO 6974-5)	TCVN 12047-6 (ISO 6974-6)[a]
Heli	0,01 đến 0,5	–	–	0,002 đến 0,5
Hydro	0,01 đến 0,5	–	–	0,001 đến 0,5
Oxy	0,1 đến 0,5	–	–	0,007 đến 5
Nitơ	0,1 đến 40	0,001 đến 15	0,1 đến 22	0,007 đến 40
Cacbon điôxit	0,1 đến 30	0,001 đến 10	0,05 đến 15	0,001 đến 10
Metan	50 đến 100	75 đến 100	34 đến 100	40 đến 100
Etan	0,1 đến 15	0,001 đến 10	0,1 đến 35	0,002 đến 0,5
Propan	0,001 đến 5	0,001 đến 3	0,05 đến 10	0,001 đến 5
iso-butan	0,0001 đến 2	0,001 đến 1	0,01 đến 2	0,0001 đến 1
n-butan	0,0001 đến 2	0,001 đến 1	0,01 đến 2	0,0001 đến 1
neo-Pentan	0,0001 đến 1	0,001 đến 0,5	0,005 đến 0,35	0,0001 đến 0,5
iso-Pentan	0,0001 đến 1	0,001 đến 0,5	0,005 đến 0,35	0,0001 đến 0,5
n-Pentan	0,0001 đến 1	0,001 đến 0,5	0,005 đến 0,35	0,0001 đến 0,5
Các hexan+	–	0,001 đến 0,2	0,005 đến 0,35	–
Tổng C_6	0,0001 đến 0,5	–	–	0,0001 đến 0,5
Tổng C_7	0,0001 đến 0,5	–	–	0,0001 đến 0,5
Tổng C_8	0,0001 đến 0,5	–	–	0,0001 đến 0,5

[a] TCVN 12047-6 (ISO 6974-6) cũng đưa ra dải áp dụng đối với cacbon monoôxit, etyl, eten, propen, cyclopentan, 2,2-dimetylbutan, 2,3-dimetylbutan, 2-metylpentan, benzen, cyclohexan, metylcyclohexan, toluen và xylen.

Bảng A.2– Phạm vi áp dụng của các phương pháp phân tích được quy định trong TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) đến TCVN 12047-6 (ISO 6974-6)

Các điều kiện	TCVN 12047-3 (ISO 6974-3)	TCVN 12047-4 (ISO 6974-4)	TCVN 12047-5 (ISO 6974-5)	TCVN 12047-6 (ISO 6974-6)
Số lượng cột	2	2	2	2
Nhiệt độ cột	a) 35 °C đến 200 °C tại 15 °C/min b) 30 °C đến 250 °C tại 30 °C/min	Đẳng nhiệt	Đẳng nhiệt	a) 35 °C đến 200 °C tại 15 °C/min b) 30 °C đến 250 °C tại 30 °C/min
Khí mang	a) Heli b) Argon	Heli	Heli	a) Argon b) Nitơ
Detector	a) TCD và FID b) TCD	TCD	TCD	a) TCD và FID b) TCD
Van đóng ngắt ở cột	Không	Có	Có	Có
Thời gian phân tích	a) 44 min b) 24 min	≤ 20 min	4 min đến 7 min	a) 43 min b) 40 min
Chu kỳ	60 min	≤ 20 min	4 min đến 7 min	55 min
CHÚ THÍCH: Các chỉ dẫn (a) và (b) tham chiếu các phần riêng của phương pháp phân tích				

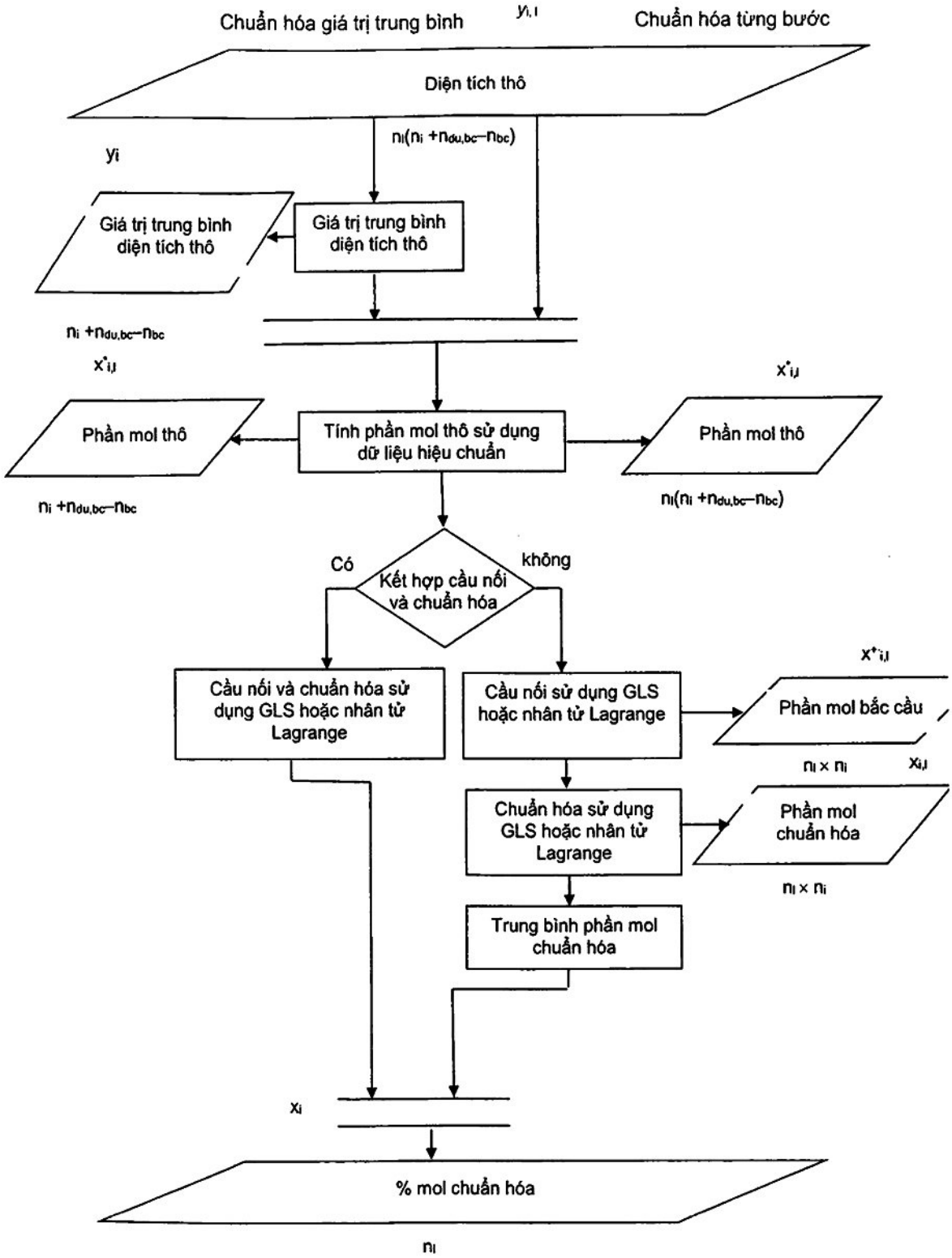
Phụ lục B

(Tham khảo)

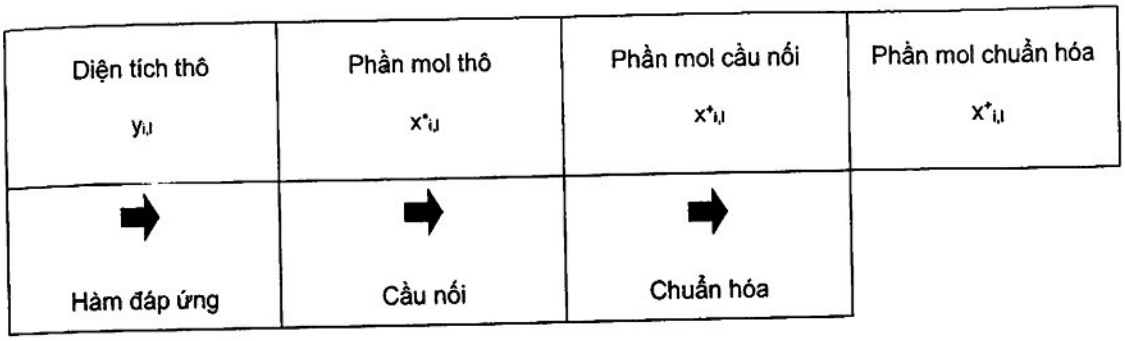
Phương thức thay thế cầu nối và chuẩn hóa

B.1 Xem xét tổng thể

Phụ lục này mô tả quy trình để tính toán các phần mol và độ không đảm bảo kèm theo đối với các phép phân tích bằng phương pháp chuẩn hóa giá trị trung bình hoặc phương pháp chuẩn hóa từng bước sử dụng phương pháp bình phương tối thiểu đã tổng quát hóa (GLS) hoặc nhân tử Lagrange. Phân tích các kết quả mẫu khí có (trong) giá trị đo được $x_{i,l}^{\bullet}$, được mô tả bằng lưu đồ trong Hình B.1. Tổng quan về chuyển hóa dữ liệu được trình bày trong Hình B.2.



Hình B.1 – Tính phần mol được chuẩn hóa sử dụng phương pháp chuẩn hóa giá trị trung bình hoặc chuẩn hóa từng bước



Hình B.2 – Tổng quan quá trình chuyển hóa dữ liệu

Điều 5.2.2, 5.2.3 và 5.5 mô tả, tương ứng, các quy trình tương đương chuyển $x^*_{i,l}$ thành $x^+_{i,l}$, trong trường hợp $x^+_{i,l}$ và $x^*_{i,l}$ là giống nhau, và quy trình chuyển $x^*_{i,l}$ thành $x_{i,l}$. Tuy nhiên, các phương pháp được mô tả trong các điều này chỉ được sử dụng trong các điều kiện chắc chắn; những điều này được mô tả chi tiết hơn trong B.2. Trong các điều kiện khác nhau, các mô hình tính toán thay thế có thể được sử dụng, ví dụ phương pháp GLS hoặc nhân tử lagrange.

Ký tự dưới mô tả ba ví dụ chi tiết: Cầu nối, chuẩn hóa và cầu nối với chuẩn hóa dùng trong phương pháp chuẩn hóa từng bước. Đối với phương pháp chuẩn hóa giá trị trung bình, I có thể được xem là bằng nhau để phù hợp. Ma trận Y được mô tả trong B.2.6 chỉ có một dòng mà chứa phần mol trung bình đối với I có giá trị.

Trong trường hợp thực hiện chỉ có cầu nối được mô tả bên dưới, được lấy từ trường hợp chung (phổ biến) nhất, nghĩa là khi áp dụng công thức B.1:

$$n_i = n_{bc} \tag{B.1}$$

Trong trường hợp thực hiện chỉ có chuẩn hóa, được lấy từ trường hợp chung (phổ biến) nhất, nghĩa là khi áp dụng công thức B.2:

$$n_{du,bc} = n_{bc} = 0 \tag{B.2}$$

B.2 Cầu nối – Chuẩn hóa

B.2.1 Xem xét tổng thể

Tính toán phần mol và độ không đảm bảo kèm theo của chúng có thể được mô tả tốt nhất bằng các ma trận. Các ma trận được định nghĩa như sau:

- Σ: ma trận phương sai-hiệp phương sai của dữ liệu đầu vào (không cần tất cả phần mol thô);
- B: ma trận có chứa các ràng buộc;
- A: ma trận trung gian được cấu thành từ Σ và B;

- D: ma trận trung gian;
- Y: ma trận tính đến phần mol thô của tất cả các phép phân tích
- H: ma trận trung gian mà được cấu thành từ Y, D và Σ;
- Z: ma trận chứa các kết quả tính (phần mol cầu nối, chuẩn hóa hoặc cầu nối và chuẩn hóa);

Có thể áp dụng phương pháp giống nhau cho tất cả các dạng tính toán, cho dù là có cầu nối, chuẩn hóa hoặc cầu nối và chuẩn hóa cũng như cho GLS hoặc nhân tử lagrange. Sự khác nhau ở ma trận phương sai (biến số) hoặc hiệp phương sai được sử dụng trong tính toán và ma trận phụ B có chứa sự ràng buộc.

B.2.2 Cấu tạo của ma trận Σ

Ma trận Σ là ma trận phương sai – hiệp phương sai của các cấu tử liên quan trong phép phân tích. Ba trường hợp khác nhau có thể được riêng biệt: Có cầu nối [công thức (B.3)], chuẩn hóa [công thức (B.4)], và có cầu nối và chuẩn hóa [công thức (B.5)].

$$\Sigma_{br} = \begin{bmatrix} \Sigma_1 \ddots 0 \\ 0 \ddots \Sigma_{n_{bc}} \end{bmatrix} \quad \text{(có } n_{du,bc} \text{ dòng và } n_{du,bc} \text{ cột)} \tag{B.3}$$

$$\Sigma_{norm} = \begin{bmatrix} u^2\left(x^*_{1,J}\right) & \cdots & u^2\left(x^*_{1,J}, x^*_{n_i,J}\right) \\ \vdots & & \vdots \\ u^2\left(x^*_{n_i,J}, x^*_{1,J}\right) & \cdots & u^2\left(x^*_{n_i,J}\right) \end{bmatrix} \quad \text{(có } n_i \text{ dòng và } n_i \text{ cột)} \tag{B.4}$$

$$\Sigma_{br\&norm} = \begin{bmatrix} u^2(x^+_{1,J}) & \cdots & u^2(x^+_{1,J}, x^+_{n_i+n_{du,bc}-n_{bc},J}) \\ \vdots & & \vdots \\ u^2(x^+_{n_i+n_{du,bc}-n_{bc},J}, x^+_{1,J}) & \cdots & u^2(x^+_{n_i+n_{du,bc}-n_{bc},J}) \end{bmatrix}$$

$$\text{(có } n_i + n_{du,bc} - n_{bc} \text{ dòng và } n_i + n_{du,bc} - n_{bc} \text{ cột)} \tag{B.5}$$

Trong đó ma trận $\sum_i$ là dạng được nêu trong công thức (B.6):

$$\Sigma_i = \begin{Bmatrix} u^2(x^+_{1,J}) & \cdots & u^2\left[x^+_{1,J}, x^+_{n_{du(bq)},J}\right] \\ \vdots & & \vdots \\ u^2\left[x^+_{n_{du(bq)},J}, x^+_{1,J}\right] & \cdots & u^2\left[x^+_{n_{du(bq)},J}\right] \end{Bmatrix} \quad [n_{du(bq)} \text{ dòng và } n_{du(bc_i)} \text{ cột}] \tag{B.6}$$

Ma trận Σ có thể là các dạng sau:

a) Đường chéo

b) Đơn vị

c) Dãy các ma trận đơn vị nằm ở trên đường chéo, và các số không ở bất kỳ vị trí nào;

d) Khác (bất kỳ ma trận nào khác).

Khi Σ là ma trận đường chéo [dạng (a)], phương pháp GLS có thể được đơn giản hóa đến phương pháp nhân tử lagrange. Khi Σ là dãy các ma trận đơn vị nằm ở trên đường chéo và các số không ở bất kỳ vị trí nào [dạng (c)], phương pháp GLS được đơn giản hóa thành phương pháp được mô tả ở phần chính của TCVN 12047-2 (ISO 6974-2).

B.2.3 Cấu tạo của ma trận B

$$B_{br} = \begin{bmatrix} B_1 \cdots 0 \\ 0 \quad B_{n_{bc}} \end{bmatrix} \quad \text{(có } n_{du,bc} - n_{bc} \text{ dòng và } n_{du,bc} \text{ cột)} \tag{B.7}$$

$$B_{norm} = \begin{bmatrix} 1 & \cdots & 1 \end{bmatrix} \quad \text{(có 1 dòng, } n_i \text{ cột)} \tag{B.8}$$

$$B_{br\&norm} = \begin{bmatrix} B_{br,0} \\ B_{norm,1} \end{bmatrix} \quad \text{(có } n_{du,bc} - n_{bc} + 1 \text{ dòng và } n_i + n_{du,bc} - n_{bc} \text{ cột)} \tag{B.9}$$

Ma trận B_i là dạng trình bày trong công thức B.10:

$$B_i = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & & \cdots & 0 \\ & 0 & & & & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ & & & & & 0 \\ 1 & 0 & \cdots & & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{[có } n_{du(hc_i)} - 1 \text{ dòng và } n_{du(bc_i)} \text{ cột]} \tag{B.10}$$

Ma trận $B_{br,0}$ là tương tự với ma trận B_{br} nhưng cột số không được thêm vào đối với trường hợp không có các cấu tử cầu nối. Ma trận $B_{norm,1}$ [xem công thức (B.11)] có "1" đối với mỗi cấu tử không phải cầu nối và đối với mỗi cấu tử cầu nối xảy ra đầu tiên và "0" ở bất kỳ vị trí nào:

$$B_{norm,1} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & \cdots & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{(có 1 dòng và } n_{du,bc} \text{ cột)} \tag{B.11}$$

B.2.4 Cấu tạo của ma trận A

Ma trận A được cấu thành từ Σ và B trình bày trong công thức (B.12):

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

Ma trận A là ma trận vuông với kích cỡ như sau:

- $2n_{du,bc} - n_{bc}$ (đối với trường hợp cầu nối);
- $n_i + 1$ (đối với trường hợp chuẩn hóa);
- $n_i + 2n_{du,bc} - 2n_{bc} + 1$ (đối với trường hợp cầu nối và chuẩn hóa);

B.2.5 Cấu tạo của ma trận D

Ma trận D được xác định như được nêu trong các công thức từ (B.13) đến (B.15):

$$D_{br} = \begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix} \quad \text{(có } n_{du,bc} - n_{bc} \text{ dòng và I cột)} \tag{B.13}$$

$$D_{norm} = \begin{bmatrix} 1 & \cdots & 1 \end{bmatrix} \quad \text{(có 1 dòng, I cột)} \tag{B.14}$$

$$D_{br\&norm} = \begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \\ 1 & \cdots & 1 \end{bmatrix} \quad \text{(có } n_{du,bc} - n_{bc} + 1 \text{ dòng và I cột)} \tag{B.15}$$

B.2.6 Cấu tạo của ma trận Y

Ma trận Y được xác định có tính đến phần mol lúc bắt đầu, được trình bày trong công thức (B.16) đến (B.18):

$$Y_{br} = \begin{bmatrix} x^*_{1,1} & \cdots & x^*_{n_{du,bc},1} \\ \vdots & & \vdots \\ x^*_{1,J} & \cdots & x^*_{n_{du,bc},J} \end{bmatrix} \quad \text{(có I dòng và } n_{du,bc} \text{ cột)} \tag{B.16}$$

$$Y_{norm} = \begin{bmatrix} x^*_{1,1} & \cdots & x^*_{n_i,1} \\ \vdots & & \vdots \\ x^*_{1,J} & \cdots & x^*_{n_i,J} \end{bmatrix} \quad \text{(có I dòng và } n_i \text{ cột)} \tag{B.17}$$

$$Y_{br\&norm} = \begin{bmatrix} x^*_{1,1} & \cdots & x^*_{n_i+n_{du,bc}-n_{bc},1} \\ \vdots & & \vdots \\ x^*_{1,J} & \cdots & x^*_{n_i+n_{du,bc}-n_{bc},J} \end{bmatrix} \quad \text{(có I dòng và } n_i + n_{du,bc} - n_{bc} \text{ cột)} \tag{B.18}$$

B.2.7 Cấu tạo của ma trận H

Ma trận bổ sung H được xác định như trình bày trong công thức (B.19):

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

Ma trận H có I cột. Số lượng các dòng như sau:

- $2n_{du,bc} - n_{bc}$ (đối với có cầu nối);
- $n_i + 1$ (đối với chuẩn hóa);
- $n_i + 2n_{du,bc} - 2n_{bc} + 1$ (đối với cầu nối và chuẩn hóa);

B.2.8 Cấu tạo của ma trận Z

Ma trận Z có chứa nghiệm (cầu nối, chuẩn hóa hoặc có cầu nối và chuẩn hóa của phần mol) và có thể được tính theo công thức (B.20):

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

Giải phương trình (B.20) để Z tính được theo công thức (B.21):

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

Do vậy, ma trận Z được xác định như trình bày trong công thức (B.22) đến (B.24):

$$Z_{br} = \begin{bmatrix} x^*_{1,1} & \cdots & x^*_{n_{du,bc},1} \\ \vdots & & \vdots \\ x^*_{1,J} & \cdots & x^*_{n_{du,bc},J} \end{bmatrix} \quad (2n_{du,bc} - n_{bc} \text{ dòng và I cột}) \quad \text{(B.22)}$$

$$Z_{norm} = \begin{bmatrix} x_{1,1} & \cdots & x_{n_i,1} \\ \vdots & & \vdots \\ x_{1,J} & \cdots & x_{n_i,J} \end{bmatrix} \quad (\text{có } n_i + 1 \text{ dòng và I cột}) \quad \text{(B.23)}$$

$$Z_{br\&norm} = \begin{bmatrix} x_{1,1} & \cdots & x_{n_i+n_{du,bc}-n_{bc},1} \\ \vdots & & \vdots \\ x_{1,J} & \cdots & x_{n_i+n_{du,bc}-n_{bc},J} \end{bmatrix} (\text{có I dòng và } n_i + 2n_{du,bc} - 2n_{bc} + 1 \text{ dòng và I cột}) \quad \text{(B.24)}$$

B.3 Tính độ không đảm bảo

Yêu cầu giải phương trình (B.21) ($Z = A^{-1}H$) tính A^{-1} và các kết quả tính Z. Các dòng của ma trận Z chứa phần mol cầu nối, phần mol được chuẩn hóa hoặc phần mol cầu nối và chuẩn hóa. Các phần tử x thứ nhất (đầu tiên) trên đường chéo của A^{-1} là các độ không đảm bảo của phần mol này trong đó x bằng:

- $n_{du,bc}$ (đối với có cầu nối);
- n_i (đối với chuẩn hóa);
- $n_i + n_{du,bc} - n_{bc}$ (đối với cầu nối và chuẩn hóa);

Phụ lục C

(Tham khảo)

Phương thức chênh lệch metan

C.1 Xem xét tổng thể

Trong khi mà sự chuẩn hóa là phương thức tiếp cận hiện đại để xử lý phần mol thô, phương thức chênh lệch metan (hoặc sự mở rộng) cũng tồn tại. Trong phương thức này để xử lý phần mol thô, tất cả các thành phần của khí được đo phần metan, metan là cấu tử chính.

Nếu sử dụng phương thức chênh lệch metan, tính hàm lượng metan đạt được bằng cách trừ tổng phần mol thô của tất cả cấu tử khác từ sự đồng nhất. Phương thức này yêu cầu hoặc

- sử dụng hiệu chính áp suất (xem Phụ lục F) cho phép các kết quả đo được hiệu chính ở cùng điều kiện khí quyển mà sự hiệu chuẩn đã xảy ra (yêu cầu hiệu chính áp suất ở áp suất khí quyển được kiểm tra tại cùng thời điểm bơm từng mẫu) hoặc.
- hiệu chuẩn máy phân tích ngay trước khi hoặc sau khi phân tích từng cấu tử.

Việc hiệu chuẩn có thể sử dụng hỗn hợp nhiều cấu tử bao gồm tất cả các cấu tử và/hoặc hỗn hợp kết hợp (trong nền metan) đối với từng cấu tử riêng lẻ. Sự thuận lợi của phương thức sau là các yếu tố ảnh hưởng thiết bị được giảm thiểu, nghĩa là tất cả các cấu tử được đo một cách độc lập và không tương quan với nhau. Tuy nhiên, sử dụng hỗn hợp kết hợp chỉ được khuyên dùng trong các điều kiện khí quyển ổn định hoặc khi hiệu chính áp suất được sử dụng.

C.2 Tính phần mol cấu tử đã xử lý

Trong phương thức chênh lệch metan, đo tất cả các cấu tử ngoại trừ metan. Sử dụng phương thức chênh lệch metan có thể áp dụng khi

- phép phân tích được thực hiện trên cơ sở một cấu tử theo cấu tử (nghĩa là không phải tất cả các cấu tử được đo từ cùng lần bơm vào hệ thống phân tích), và
- các chuẩn đa cấu tử có chứa những lượng lớn phần mol metan được yêu cầu không có sẵn.

Phần mol theo phương thức chênh lệch metan được tính theo công thức (C.1) và (C.2):

$$x_i = x_i^* \quad \text{với i} \neq 1 \text{ (metan)} \qquad \text{(C.1)}$$

Và

$$x_1 = 1 - x_{oc} - \sum_{i=2}^{n_t} x_i^* \quad \text{đối với metan} \qquad \text{(C.2)}$$

Phụ lục D

(Quy định)

Hệ số đáp ứng tương đối

D.1 Hệ số đáp ứng tương đối của detector ion hóa ngọn lửa (FIDs)

Đối với detector ion hóa ngọn lửa, hệ số đáp ứng tương đối được tính là tỷ số của số cacbon của cấu tử chuẩn với số cacbon của cấu tử trong mẫu. Các giá trị của hệ số đáp ứng của FID đối với các cấu tử chuẩn propan và n-butan được trình bày trong Bảng D.1.

Bảng D.1 – Hệ số đáp ứng tương đối

Cấu tử	Hệ số đáp ứng tương đối của	
	Propan	n-butan
Propan	1,000	1,333
i-Butan (Metyl propan)	0,750	1,000
n-Butan (Butan)	0,750	1,000
Pentan	0,600	0,800
Hexan	0,500	0,1667
Heptan	0,429	0,571
Octan	0,375	0,500
Benzen	0,500	0,667
Cyclohexan	0,500	0,667
Metyl cyclohexan	0,429	0,571
Toluen	0,429	0,571

Có thể sử dụng các hệ số đáp ứng khác ngoài các chất được liệt kê trong Bảng D.1, nhưng chỉ khi trước điều chỉnh.

D.2 Hệ số đáp ứng tương đối của detector dẫn nhiệt (TCDs)

Đối với detector dẫn nhiệt, hệ số đáp ứng tương đối không theo mối quan hệ đơn giản theo số cacbon của cấu tử hoặc khối lượng mol tương đối và chúng có thể thay đổi giữa các thiết bị, đặc biệt là chúng theo các cấu hình khác nhau. Đối với ứng dụng riêng, chúng có thể được xác định bằng cách sử dụng hỗn hợp khí chuẩn đã được chứng nhận CRMs. Nếu những chất này không có sẵn, chúng có thể được

xác định bằng phân tích mẫu khí sử dụng FID, như trong D.1 và sau đó lại sử dụng TCD. Các thành phần có thể được tính từ phân tích FID và sau đó được sử dụng để tính hệ số đáp ứng tương đối của TCD. Một số dữ liệu thực nghiệm được trình bày trong Bảng D.2

Bảng D.2 – Số liệu hệ số đáp ứng thực nghiệm

Cấu tử	Hệ số đáp ứng tương đối cho propan
neo-pentan (2,2-Dimetylpropan)	0,75
i-Pentan (2-Metyl butan)	0,73
n-Pentan (Pentan)	0,73
n-Hexan (Hexan)	0,64

Có thể sử dụng các hệ số đáp ứng khác ngoài các chất được liệt kê trong Bảng D.2, nhưng chỉ khi trước điều chỉnh.

Phụ lục E

(tham khảo)

Thử nghiệm cho các số lạc

Trong bất kỳ bộ dữ liệu nào, các kết quả riêng lẻ có thể được tìm thấy mà chúng không ổn định so với các thành phần khác của bộ dữ liệu đó. Những kết quả này được coi là số lạc hoặc lạ và trong các trường hợp chính xác chúng được loại bỏ ra khỏi bộ dữ liệu

Dữ liệu được kiểm tra đầu tiên để xác minh vấn đề chẳng hạn như lỗi sao chép. Việc kiểm tra được thực hiện cũng có liên quan, vì các kết quả giả (không có thực) có thể tăng trong trường hợp khi mà khí kiểm tra trước khong được tháo rửa đầy đủ từ hệ thống trước các kết quả đầu tiên từ khí kiểm tra mới được ghi chép lại.

Kiểm tra thống kê (nghĩa là kiểm tra Grubb; xem chú thích bên dưới cho thông tin khác) sau đó được áp dụng. Nó được sử dụng một cách cẩn thận và sự hiểu biết đầy đủ các ngữ cảnh để thực hiện các phép đo. Loại bỏ số lạc biểu kiến từ một tập hợp có thể dẫn đến độ lệch chuẩn được điều chỉnh đối với tập hợp đó mà rõ ràng nhỏ hơn nhiều so với tập hợp lân cận đó được thực hiện với các khí tương tự trong cùng giai đoạn thử nghiệm. Trong trường hợp như vậy, số lạc biểu kiến có thể thấy trong tập hợp, nhưng tập hợp chứa nó không phải là không phù hợp với tập hợp lân cận của nó. Kỹ thuật viên có kinh nghiệm với sự hiểu biết sâu (chi tiết) trong lĩnh vực có thể thấy rằng nó hợp lý để bỏ qua kết quả thống kê và loại bỏ giá trị tính.

Khó khăn gặp phải khi kiểm tra đối với các số lạc là số lạc kiểm tra làm việc tốt với tập hợp chứa khi kết quả giả có thể sai nếu có mặt từ hai hoặc nhiều hơn. Hơn nữa, đối với hai số lạc, kiểm tra cần được áp dụng khác nhau khi một số lạc thấp và một số lạc cao được so sánh với hoặc khi cả hai số lạc thấp hoặc cả hai số lạc cao. Kiểm tra cẩn thận dữ liệu và do đó sự hiểu biết các bộ dữ liệu như thế nào có được nguồn gốc là rất quan trọng.

CHÚ THÍCH: Nhiều thông tin chi tiết hơn về các kiểm tra thống kê các số lạc có thể thấy trong ISO 5725-1[12], ISO 5725-2[13] và 5479-2[14].

Phụ lục F

(Tham khảo)

Hiệu chỉnh áp suất trong phân tích hiệu chuẩn và phân tích mẫu

F.1 Xem xét tổng thể

Trong phân tích khí thiên nhiên, áp suất vòng mẫu thông thường cân bằng với áp suất khí quyển trước khi bơm hàm lượng của vòng mẫu vào trong các cột. Thường được thực hiện bằng cách dừng lưu lượng mẫu khí hoặc lưu lượng khí hiệu chuẩn qua vòng mẫu ngắn trước khi bơm. Như thể tích và nhiệt độ của vòng mẫu có thể là tổng không đổi, lượng các chất có mặt trong vòng mẫu là độc lập đối với áp suất vòng mẫu. Các detector được sử dụng trong phân tích khí thiên nhiên là detector dẫn nhiệt (TCDs) và detector ion hóa ngọn lửa (FIDs), tuy nhiên không phụ thuộc vào áp suất khí quyển.

Hiệu chỉnh tín hiệu detector nhận được tại áp suất vòng mẫu trong suốt quá trình bơm (p_{inj}) với áp suất chuẩn (p_{ref}) là thương của hai áp suất trên, nghĩa là $(p_{inj})/(p_{ref})$. Để thuận tiện, p_{ref} thường chọn là 101,325 kPa.

Nếu lưu lượng mẫu và lưu lượng khí hiệu chuẩn không được dừng trước khi bơm, sau đó áp suất bơm sẽ cao hơn áp suất khí quyển và vì vậy sự hiệu chỉnh sẽ được kết quả gần đúng, bỏ qua áp suất dư trên áp suất khí quyển. Trong trường hợp này, lưu lượng sẽ được giữ không đổi do đó áp suất dư vẫn không đổi.

F.2 Chuẩn hóa

Quy trình mô tả ở trên là quy trình đơn giản trong sắc ký khí để phân tích khí. Số kết quả trong quy trình này là, trong nhiều trường hợp là giống nhau đối với quy trình chuẩn hóa: hiệu chỉnh phần mol riêng chẳng hạn như bằng tổng phần mol là thích hợp. Khi có trường hợp khác, thường nhỏ hơn, các ảnh hưởng mà cỡ mẫu thay đổi, vẫn cần thiết để thực hiện chuẩn hóa sau khi hiệu chỉnh áp suất.

F.3 Hiệu chuẩn

Trong suốt quá trình hiệu chuẩn, mối quan hệ giữa đáp ứng và phần mol được xác định bằng phân tích hỗn hợp khí chuẩn đã được chứng nhận (CRMs). Đối với sự hiệu chuẩn chính xác và tính toán các hệ số, cần thiết phân tích đáp ứng tại các mức phần mol khác nhau được so sánh với từng cấu tử. Vì quy trình hiệu chuẩn có thể mất nhiều phút, trong trường hợp hiệu chuẩn nhiều mức với nhiều phép phân tích khí chuẩn, đôi khi là nhiều giờ, áp suất khí quyển có thể thay đổi đáng kể. Do đó việc hiệu chỉnh áp suất là rất quan trọng để áp dụng.

Đối với mỗi bộ dữ liệu của nguyên liệu, áp suất khí quyển tại thời gian bơm p_{inj} được đo. Tất cả đáp ứng của nguyên liệu sau đó được điều chỉnh thành áp suất chuẩn nhân với $(p_{inj})/(p_{ref})$.

F.4 Phân tích mẫu

Đo áp suất có thể cũng nhận ra và điều chỉnh khác nhau trong mẫu (nghĩa là áp suất khí quyển) áp suất giữa mẫu phân tích và mẫu hiệu chuẩn, nhân với hoặc là đáp ứng hoặc tính toán định lượng $(p_{inj})/(p_{ref})$. Điều này sẽ dẫn đến tính tổng phần mol của nguyên liệu mà gần phù hợp với tổng đó trước khi hiệu chính áp suất. Tuy nhiên, chuẩn hóa vẫn cần khi phần mol được chuẩn hóa, x_i được lấy từ phần mol thô, x_i^*, theo công thức (F.1):

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

Do đó, áp suất chuẩn, áp suất bơm p_{inj} được loại bỏ ra khỏi công thức.

F.5 Quy trình đối với độ không đảm bảo của hiệu chính áp suất

Điều này chỉ được áp dụng nếu tiêu chuẩn này được sử dụng để tính độ không đảm bảo của phần mol cấu tử theo TCVN 12047-2 (ISO 6974-2).

Nếu bơm các chất của vòng mẫu vào cột được thực hiện ở áp suất khí quyển và yêu cầu giai đoạn hiệu chuẩn nghĩa là sự thay đổi áp suất là giống nhau, thì phải đo áp suất khí quyển. Phép đo này không tránh khỏi sai số, vì vậy điều quan trọng là độ không đảm bảo của nó được tính đến một cách chính xác. (Áp suất chuẩn được lựa chọn không có đóng góp vào độ không đảm bảo).

Phụ lục G

(Tham khảo)

Phần mềm phù hợp đối với phân tích hồi quy bình phương tối thiểu đã tổng quát hóa

G.1 Xem xét tổng thể

Ba chương trình phần mềm được mô tả ở dưới là phù hợp cho thực hiện phân tích bình phương tối thiểu đã tổng quát hóa (GLS) được mô tả trong tiêu chuẩn này và trong ISO 6143. Các gói phần mềm thương mại có sẵn có thể được sử dụng để thực hiện phân tích GLS, nhưng chúng cần được xác định bởi người sử dụng.

G.2 XLGENLINE

XLGENLINE là chương trình có nguồn gốc cơ bản MS-Excel được xây dựng để sử dụng cho phòng thử nghiệm vật lý quốc tế của Anh (NPL). Chương trình thực hiện phân tích bình phương tối thiểu đã tổng quát hóa (GLS) (hoặc OLS) thích hợp cho các đầu ra thường xuyên và tự động với các giá trị chưa biết, độ không đảm bảo kèm theo, dữ liệu thích hợp, giá trị phù hợp và độ lệch dư. Đại diện trực quan độ lệch phù hợp và độ lệch dư cũng được thực hiện.

Chương trình được xác định như sau:

- Kiểm tra tập hợp lớn của cả hai bộ dữ liệu giả định và dữ liệu thực;
- So sánh với B_LEAST (xem G.3) và phiên bản Matlap trước đó của chương trình (" XLGENLINE");
- Kiểm tra bởi chuyên gia kỹ thuật, toán học và máy tính tại NPL.

Sao chép XLGENLINE có sẵn tải miễn phí từ website (www.npl.co.uk/content/conForm/28) của NPL.

G.3 B_LEAST

B_LEAST là chương trình có nguồn gốc cơ bản MS-DOS được xây dựng để sử dụng cho ISO 6143 bởi Viện nghiên cứu và thử nghiệm vật liệu Federal của Đức (BAM). Chương trình thực hiện phân tích bình phương tối thiểu đã tổng quát hóa (GLS) dữ liệu thường xuyên phù hợp và dữ liệu các đầu ra tương tự cho XLGENLINE. Nó cũng cho phép phù hợp chức năng để vẽ dạng đồ thị.

Chương trình được xác định như sau:

- Kiểm tra tập hợp lớn của cả hai bộ dữ liệu giả định và dữ liệu thực;
- So sánh với các kết quả của mô phỏng Monte Carlo;
- So sánh các kết quả với những báo cáo tính toán kết quả tương tự trong công bố khoa học;

- Kiểm tra bởi chuyên gia của ban kỹ thuật ISO, ISO/TC 158, Phân tích khí.

Sao chép B_LEAST có sẵn qua tổ chức DIN, tổ chức tiêu chuẩn hóa của Đức.

G.4 Công cụ phần mềm khí (GasTools)

Công cụ phần mềm khí được bổ sung đối với MS-Excel (được viết bởi VBA). Nó có dải số lượng phép tính – bao gồm GLS và OLS thích hợp, và mô phỏng Monte Carlo.

Chương trình được xác định theo:

- Kiểm tra tập hợp của (gồm) cả hai bộ dữ liệu giả định và dữ liệu thực;
- So sánh các kết quả với kết quả từ XLGENLINE và B_LEAST;
- Kiểm tra bởi chuyên gia của ban kỹ thuật ISO, ISO/TC 193, Khí thiên nhiên.

Sao chép công cụ phần mềm khí có sẵn từ GL dịch vụ công nghiệp Anh (liên lạc theo email: gasvle@gl-group.com).

G.5 Không công nhận (Từ chối)

Mặc dù chương trình cung cấp ở trên (và bản mềm kiểm tra kèm theo) được thực hiện một cách thiện chí, không bao hàm cảnh báo cho việc sử dụng chúng theo hợp đồng hoặc lĩnh vực thương mại khác và không bảo đảm rằng tất cả chúng đều có lỗi. Tuy nhiên, chúng đã trải qua kiểm tra và không chứa các lỗi đã biết tại thời điểm công bố.

Phụ lục H

(Tham khảo)

Sử dụng biểu đồ kiểm soát

Biểu đồ kiểm soát có thể được sử dụng để xác định cho dù hệ thống sắc ký đang làm việc đạt yêu cầu. Các thông số hệ thống phù hợp để giám sát thời gian lưu của cấu tử (RT) và các hệ số đáp ứng tương đối (RRF). Quy trình bao gồm định kỳ, nghĩa là, hàng ngày bơm hỗn hợp khí với thành phần không đổi và thực hiện các số lần bơm liên tiếp – điển hình là 5. Độ lệch chuẩn và độ lệch trung bình của các thông số được ghi lại và so sánh với các giới hạn của biểu đồ kiểm soát chất lượng. Đồ thị hiển thị thời gian so với giá trị thông số và có chứa năm đường: các đường giá trị trung bình (giá trị cuối), đường cảnh báo giá trị cao hơn và thấp hơn, và các đường hành động cao hơn và thấp hơn. Nếu các thông số ở giữa các đường cảnh báo, thì hệ thống đang làm việc đạt yêu cầu (mặc dù nếu các thông số liên tục ở một phía đường trung bình, điều này đáng để nghiên cứu thêm nữa). Ở giữa các đường cảnh báo và đường hành động, không lấy hành động ban đầu – chỉ khi không đáp ứng đạt yêu cầu hệ thống. Bên ngoài các đường hành động, hành động được lấy càng sớm càng tốt để hiệu chỉnh hệ thống.

Để xây dựng biểu đồ kiểm soát (biểu đồ đã được biết đến như là Shewhart[15]), cần thiết phải thu thập dữ liệu hệ thống trong khoảng thời gian mà hệ thống được xem là vận hành đạt yêu cầu, nghĩa là thường xuyên trong một tháng. Do vậy, dữ liệu trong khoảng thời gian ω với n_l lần bơm được lựa chọn. Các thông số (RT hoặc RRF) của tất cả các cấu tử được ghi lại đối với *l* lần bơm trong khoảng thời gian ε, $P_{l,\varepsilon}$. ($l = \ldots n_l$, $\varepsilon = 1 \ldots \omega$). Độ lệch trung bình và độ lệch chuẩn đối với mỗi khoảng thời gian được tính theo công thức (H.1) và (H.2):

$$\mu_\varepsilon = \frac{1}{n_l}\sum_{l=1}^{l=n_l} p_{l,\varepsilon} \qquad \text{(H.1)}$$

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

Độ lệch trung bình và độ lệch chuẩn của các giá trị các khoảng thời gian ở trên được sử dụng để thiết lập giá trị cuối và giới hạn kiểm soát trình bày trong công thức (H.3) và (H.4):

$$\mu_o = \frac{1}{\omega}\sum_{\varepsilon=1}^{\varepsilon=\omega}\mu_\varepsilon \qquad \text{(H.3)}$$

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

Thông thường, các đường cảnh báo ở $\mu_o \pm 2s_\mu$ và giới hạn thực ở $\mu_o \pm 3s_\mu$.

Trong thực tế, có thể chứng minh hệ thống sắc ký cho độ lặp lại hoàn hảo tại các kết quả trong vùng rất hẹp ở giữa các đường hành động, vì vậy các giới hạn rộng hơn nêu ở trên thì phù hợp hơn. Những giới hạn này cần được thiết lập trên một khoảng thời gian dài hơn.

Thư mục tài liệu tham khảo

[1] VARGHS, G., MILTON, M., COX, M. and KAMVISSIS, S., *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 (Hài hòa đường chuẩn cặp để giảm các tác động tương quan trong phân tích khí thiên nhiên bằng sắc ký khí).*

[2] *Recommendation INC-1 (1980), Expression of experimental uncertainties (Khuyến nghị INC-1 (1980), Trình bày các độ không đảm bảo thực nghiệm).*

[3] TCVN 8245 (ISO Guide 35), *Mẫu chuẩn – Nguyên tắc chung và nguyên tắc thống kê trong chứng nhận.*

[4] TCVN 7366 (ISO Guide 34), *Yêu cầu chung về năng lực sản xuất mẫu chuẩn*

[5] TCVN 7962 (ISO Guide 31), *Mẫu chuẩn – Nội dung của giấy chứng nhận và nhãn*

[6] ISO/IEC Guide 99:2007, *International vocabulary of metrology – Basis and general concepts and associated terms (VIM) (Từ vựng quốc tế về đo lường – Các thuật ngữ cơ bản, thuật ngữ chung được chấp nhận và các thuật ngữ liên quan)*

[7] ISO 10715, *Natural gas – Sampling guidelines (Khí thiên nhiên – Hướng dẫn lấy mẫu)*

[8] ISO 16664, *Gas analysis – Handling of calibration gases and gas mixture – Guidelines (Phân tích khí – Xử lý các khí hiệu chuẩn và hỗn hợp khí – Các hướng dẫn)*

[9] ISO 6142, *Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method (Phân tích khí – Chuẩn bị hỗn hợp khí hiệu chuẩn – Phương pháp khối lượng)*

[10] DRAPER, N.R and SMITH, H., *Applied regression analysis, 3rd edition, Wiley, New York, 1998 (Áp dụng phương pháp phân tích hồi quy)*

[11] KAISER, R., *Gas phase chromatography, Part 3, Butterworths, London, 1963 (Sắc ký khí)*

[12] ISO 5725-1, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 1: General principles and definitions [Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 1: Nguyên tắc chung và định nghĩa)*

[13] ISO 5725-2, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method [Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 2: Phương pháp cơ bản để xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo chuẩn)*

[14] ISO 5479, *Statistical interpretation of data – Test for departure from the normal distribution (Giải thích số liệu thống kê – Kiểm tra độ sai lệch từ sự phân bố thông thường)*

[15] ISO 8258, *Shewhart control charts (Biểu đồ kiểm soát Shewhart)*

[16] TCVN 12047-2:2017 (ISO 6974-2:2012), *Khí thiên nhiên – Xác định thành phần và độ không*

đảm bảo kèm theo bằng phương pháp sắc ký khí – Phần 2: Tính độ không đảm bảo

[17] TCVN 12047-3 (ISO 6974-3), *Khí thiên nhiên – Xác định thành phần và độ không đảm bảo kèm theo bằng phương pháp sắc ký khí – Phần 3: Xác định hydro, heli, oxy, nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon lên đến C_8 sử dụng hai cột nhồi)*

[18] TCVN 12047-4 (ISO 6974-4), *Khí thiên nhiên – Xác định thành phần và độ không đảm bảo kèm theo bằng phương pháp sắc ký khí – Phần 4: Xác định nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon C_1 đến C_5 và C_{6+} trong hệ thống đo phòng thử nghiệm và đo trực tuyến sử dụng hai cột)*

[19] TCVN 12047-5 (ISO 6974-5), *Khí thiên nhiên – Xác định thành phần và độ không đảm bảo kèm theo bằng phương pháp sắc ký khí – Phần 5: Xác định nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon C_1 đến C_5 và C_{6+} trong phòng thử nghiệm và hệ thống đo trực tuyến sử dụng ba cột*

[20] TCVN 12047-6 (ISO 6974-6), *Khí thiên nhiên – Xác định thành phần và độ không đảm bảo kèm theo bằng phương pháp sắc ký khí – Phần 6: Xác định hydro, heli, oxy, nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon lên đến C8 sử dụng ba cột mao quản*