

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 12047-5:2017
ISO 6974-5:2014**

**KHÍ THIÊN NHIÊN - XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN VÀ ĐỘ
KHÔNG ĐẢM BẢO KÈM THEO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC
KÝ KHÍ - PHẦN 5: PHƯƠNG PHÁP ĐẲNG NHIỆT ĐỐI VỚI
NITƠ, CACBON DIOXIT, CÁC HYDROCACBON C1 ĐẾN C5
VÀ CÁC HYDROCACBON C6+**

*Natural gas - Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography
- Part 5: Isothermal method for nitrogen, carbon dioxide, C1 to C5 hydrocarbons and C6+
hydrocarbons*

HÀ NỘI - 2017

Lời nói đầu

TCVN 12047-5:2017 hoàn toàn tương đương với ISO 6974-5:2014

TCVN 12047-5:2017 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 C₈ sử dụng hai cột nhỏ;
- TCVN 12047-4 (ISO 6974-4), Phần 4: Xác định nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon C₁ đến C₅ và C₆₊ 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 C₁ đến C₅ và các hydrocacbon C₆₊;
- TCVN 12047-6 (ISO 6974-6), Phần 6: Xác định hydro, heli, oxy, nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon C₁ đến C₈ sử dụng ba cột mao quản.

Lời giới thiệu

Tiêu chuẩn này đưa ra phương pháp phân tích khí thiên nhiên, được sử dụng thông thường cho các ứng dụng quá trình phân tích trực tuyến, nhưng có thể áp dụng được cho các thiết bị phòng thử nghiệm. Dữ liệu thành phần nhận được dùng để tính nhiệt trị, tỷ khối và chỉ số Wobbe.

Giả thiết rằng khí thiên nhiên không chứa bất kỳ oxy nào tại nguồn và oxy có thể có mặt là do bị nhiễm trong quá trình lấy mẫu.

Việc sử dụng chủ yếu của phương pháp sắc ký này là tính toán nhiệt trị (CV) theo TCVN 12047 (ISO 6974). Trên cơ sở kỹ thuật chuyển mạch cột trong đó các cột đa năng, được lựa chọn vì khả năng tách của chúng đối với các nhóm cụ thể của các cấu tử, được chuyển mạch dưới sự điều khiển tự động.

Chỉ một lần bơm là cần thiết và pha thứ nhất của phương pháp liên quan đến thổi ngược tăng tốc của C₆₊ (được đo như một "cấu tử giả" tái tổ hợp hơn là tổng của các phép đo cấu tử riêng lẻ). Các cấu tử nhẹ hơn (nitơ, metan, cacbon dioxit và etan) được lưu giữ trên cột tách thích hợp trong khi các hydrocacbon C₃ đến C₅, nặng hơn được rửa giải. Các cấu tử nhẹ hơn sau đó được tách bởi khí mang trên cột thích hợp. Sử dụng detector dẫn nhiệt (TCD) để đo các cấu tử ở trên.

Khi phương pháp được thiết lập lần đầu, độ lặp lại của phép đo được thiết lập bởi phép phân tích lặp lại của một chai chứa khí thử nghiệm, thông thường là khí thiên nhiên điển hình. Đối với từng cấu tử, phác thảo biểu đồ kiểm soát trình bày giá trị trung bình và các biên đại diện các độ lệch chuẩn 2 và 3. Tiếp theo, khí thử nghiệm này được phân tích sau mỗi lượt hiệu chuẩn của máy phân tích, và các kết quả được so sánh với dữ liệu trong các biểu đồ kiểm soát. Tính năng của máy phân tích được đánh giá bằng quy trình này.

Bất kỳ sự thay đổi nào trong quá trình thiết lập phương pháp đều có thể gây ra sự khác nhau về các đáp ứng cấu tử và do vậy (nếu áp dụng) làm thay đổi các độ không đảm bảo đã tính. Trong các trường hợp này dữ liệu thích hợp cho biểu đồ kiểm soát đang tồn tại không phải là quy trình phù hợp, và việc vận hành đã được diễn ra khi phương pháp được cài đặt lần đầu phải được lặp lại.

Tiêu chuẩn này quy định một trong những phương pháp có thể được sử dụng để xác định thành phần của khí thiên nhiên theo TCVN 12047-1 (ISO 6974-1) và TCVN 12047-2 (ISO 6974-2).

Khí thiên nhiên - Xác định thành phần và độ không đảm bảo kèm theo bằng phương pháp sắc ký khí -

Phần 5: Phương pháp đẳng nhiệt đối với nitơ, cacbon dioxit, các hydrocacbon C₁ đến C₅ và hydrocacbon C₆₊

Natural gas – Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography –

Part 5: Isothermal method for nitrogen, carbon dioxide, C₁ to C₅ hydrocarbons and C₆₊ hydrocarbons

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp sắc ký khí để xác định định lượng nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon từ C₁ đến C₅ riêng lẻ và xác định các hợp chất C₆₊ mà đại diện cho tất cả các hydrocacbon có số cacbon 6 và cao hơn trong các mẫu khí thiên nhiên. Tiêu chuẩn này có thể áp dụng để phân tích các khí có chứa các thành phần trong dải làm việc nêu trong Bảng 1.

Bảng 1 – Dải làm việc cấu tử

Cấu tử		Phần mol, %	
		Min.	Max.
Nitơ	N ₂	0,1	22
Cacbon dioxit	CO ₂	0,05	15
Metan	CH ₄	34	100
Etan	C ₂ H ₆	0,1	23
Propan	C ₃ H ₈	0,05	10
iso-Butan	i-C ₄ H ₁₀	0,01	2,0
n-Butan	n-C ₄ H ₁₀	0,01	2,0
neo-Pentan	neo-C ₅ H ₁₂	0,005	0,35
iso-Pentan	i-C ₅ H ₁₂	0,005	0,35
n-Pentan	n-C ₅ H ₁₂	0,005	0,35
Hexan +	C ₆₊	0,005	0,35

CHÚ THÍCH 1: Các dải làm việc trong Bảng 1 là những dải mà phương pháp được chỉ ra là để đáp ứng, và được đề xuất cho hướng dẫn. Tuy nhiên, có thể sử dụng các dải rộng hơn, miễn là phép đo của các dải rộng hơn như vậy được chứng minh là thành công.

CHÚ THÍCH 2: Các hydrocarbon ở trên n-pentan được biểu thị là "cấu tử giả" C_{6+} được đo là một pic hỗn hợp và được hiệu chuẩn như vậy. Các tính chất của C_{6+} được tính từ phép phân tích mở rộng của các hydrocarbon C_6 riêng lẻ và các hydrocarbon nặng hơn.

CHÚ THÍCH 3: Oxy không phải là một cấu tử bình thường của khí thiên nhiên và không được mong đợi có mặt trong khí được lấy mẫu trên thiết bị trực tuyến. Nếu oxy có mặt do nhiễm từ không khí, nó sẽ được đo với nitơ. Giá trị kết quả đo được (nitơ + oxy) sẽ là sai số mở rộng nhỏ vì sự chênh lệch không đáng kể giữa các đáp ứng detector của oxy và nitơ.

CHÚ THÍCH 4: Hàm lượng heli và argon được giả định là nhỏ đáng kể và không thay đổi, chúng không cần phải phân tích.

CHÚ THÍCH 5: Mẫu khí phải không chứa bất kỳ condensat hydrocarbon nào và/hoặc nước.

2 Tài liệu viện dẫn

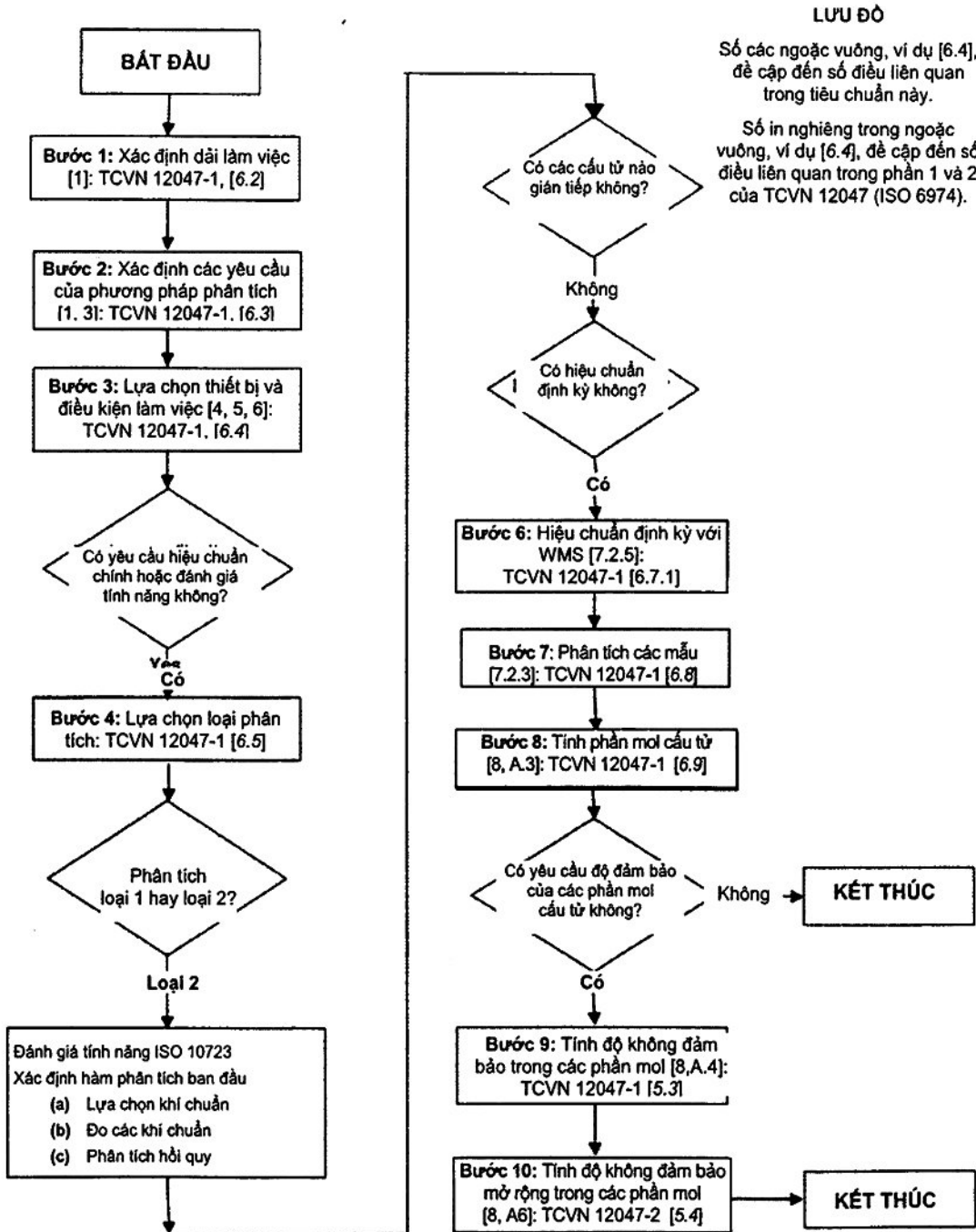
Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), *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 thành phần*

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*

3 Nguyên tắc

Hình 1 là lưu đồ trình bày các bước liên quan đến quá trình phân tích. Dựa trên cơ sở các lưu đồ được chi tiết hóa trong TCVN 12047-1 (ISO 6974-1) và TCVN 12047-2 (ISO 6974-2), được đơn giản hóa để trình bày quy trình được mô tả trong tiêu chuẩn này. Tại từng bước, các tài liệu tham chiếu đến điều liên quan trong tiêu chuẩn này được nêu, cũng như, đến các điều liên quan trong TCVN 12047-1 (ISO 6974-1) và TCVN 12047-2 (ISO 6974-2).



Hình 1 – Lưu đồ vận hành

CHÚ THÍCH: Các bước được đề cập trong Hình 1 là hoàn toàn giống với từng bước trong các lưu đồ A và B trong TCVN 12047-1 (ISO 6974-1). Bước 5 đề cập đến việc sử dụng các hệ số đáp ứng tương đối đối với các cấu tử được đo gián tiếp. Các cấu tử gián tiếp không được sử dụng trong phần này của TCVN 12047 (ISO 6974), do vậy không sử dụng bước 5.

TCVN 12047-5:2017

Phương pháp sắc ký sử dụng thiết bị chuyển mạch/thổi ngược cột, được minh họa như trình bày trong Hình 2. Mẫu được bơm vào cột điểm-sôi được chia thành các đoạn ngắn và dài (cột 1 và 2). Đoạn dài (cột 2) tách các hydrocarbon C₃ đến C₅, trong khi các hydrocarbon C₆ và nặng hơn được lưu giữ trên đoạn ngắn (cột 1), từ đó chúng được thổi ngược và được đo bằng detector như một pic đơn. Hai van sáu cổng có thể xử lý bơm mẫu và các thao tác thổi ngược, hoặc chúng có thể được xử lý cùng nhau bởi van đơn 10-cổng.

Nitơ, cacbon dioxit, metan và etan đi qua nhanh và chưa được phân giải qua cột điểm-sôi về phía trên cột hạt polyme xốp (cột 3), phù hợp để tách chúng. Van sáu cổng hoặc nối cột này hoặc vòng quanh nó trong suốt phép đo các cấu tử C₃ đến C₅.

Sự tách xảy ra trong các cột như sau:

- Cột 1 Giữ lại các cấu tử C₆₊ sẵn sàng cho thổi ngược như một pic hỗn hợp.
- Cột 2 Tách propan, iso-butan, n-butan, neo-pentan, iso-pentan và n-pentan (rửa giải sau khi C₆₊ đi ra khỏi cột 1)
- Cột 3 Lưu giữ và tách nitơ, metan, cacbon dioxit và etan mà chúng được rửa giải sau khi n-pentan đi ra khỏi cột 2.

4 Vật liệu

- 4.1 Khí mang, heli (He) độ tinh khiết $\geq 99,999\%$, không có oxy và nước.
- 4.2 Khí phụ trợ, không khí nén, cho khởi động van (Nếu tiêu thụ ít, khí mang có thể được sử dụng như một lựa chọn để khởi động van).
- 4.3 Vật liệu chuẩn
 - 4.3.1 Các khí chuẩn, phù hợp với TCVN 12047-1 (ISO 6974-1).
 - 4.3.2 Hỗn hợp khí có chứa n-pentan và 2,2-di-me-butan, được sử dụng để kiểm tra việc hện giờ cài đặt van (xem Phụ lục B).

5 Thiết bị, dụng cụ

- 5.1 Sắc ký khí, có khả năng vận hành đẳng nhiệt và được trang bị TCD.
- 5.2 Lò cột, dải nhiệt độ từ 70 °C đến 105 °C, có khả năng duy trì độ chính xác $\pm 0,1$ °C
- 5.3 Lò van, được kiểm soát trên toàn dải nhiệt độ từ 70 °C đến 105 °C, hoặc các van được lắp trong lò cột.
- 5.4 Bộ điều áp, để có các tốc độ dòng khí mang thích hợp.
- 5.5 Dụng cụ bơm, V1, van bơm mẫu sáu-cổng.

5.6 Van thổi ngược, V2, sáu cổng, để cho phép thổi ngược nhanh các cấu tử C₆.. Như đã mô tả trong đoạn 3, một van đơn 10-cổng có thể được sử dụng cho cả hai nhiệm vụ này. Nguyên tắc vận hành là như nhau.

5.7 Van cô lập cột, V3, sáu cổng. Van này điều khiển khí mang qua cột hạt polyme xốp (cột 3) hoặc vòng quanh nó.

5.8 Các cột, các cột phải đáp ứng các yêu cầu tính năng đã nêu trong 7.2.4. Các vật liệu nhồi và các kích thước cột dưới đây, được nêu là những ví dụ, phải được đáp ứng, để sử dụng với các van bơm thông thường và có sẵn và các TCD. Sự kết hợp khác của các cột mà cung cấp sự tách tương tự và đáp ứng các yêu cầu tính năng cũng có thể được sử dụng. Các cột nhồi micro hoặc thậm chí các cột mao quản có thể được lựa chọn, với bơm được định cỡ và hệ thống detector thích hợp, trong trường hợp này những chi tiết về vật liệu nhồi và phủ là khác nhau.

5.9 Ống và vật liệu nhồi.

5.9.1 Cấu hình 1

5.9.1.1 Cột 1, DC200/500 28 % trên P-AW chromosorb 45/60 mesh, dài 0,75 m (2,5 foot), đường kính trong 2 mm (đường kính ngoài 1/8 in).

5.9.1.2 Cột 2, DC200/500 28 % trên P-AW chromosorb 45/60 mesh, dài 5,2 m (17 foot), đường kính trong 2 mm (đường kính ngoài 1/8 in).

5.9.1.3 Cột 3, DC200/500 15 % trên N Porapak 50/80 mesh, dài 2,4 m (8 ft), đường kính trong 2 mm (đường kính ngoài 1/8 in).

5.9.2 Cấu hình 2

5.9.2.1 Cột 1, oxy-dipropionitril trên Porasil C, dài 0,3 m (1 foot), đường kính trong 0,75 mm (đường kính ngoài 1/16 in).

5.9.2.2 Cột 2, SF-96 20 % trên W chromosorb 80-100 mesh, dài 2,1 m (7 foot), đường kính trong 0,75 mm (đường kính ngoài 1/16 in).

5.9.2.3 Cột 3, HayeSep N, dài 2,1 m (7 foot), đường kính trong 0,75 mm (đường kính ngoài 1/16 in).

5.10 Phương pháp nhồi, có thể sử dụng phương pháp bất kỳ kết quả là nhồi cột đồng đều.

CHÚ THÍCH: Phương pháp sau đây là phù hợp.

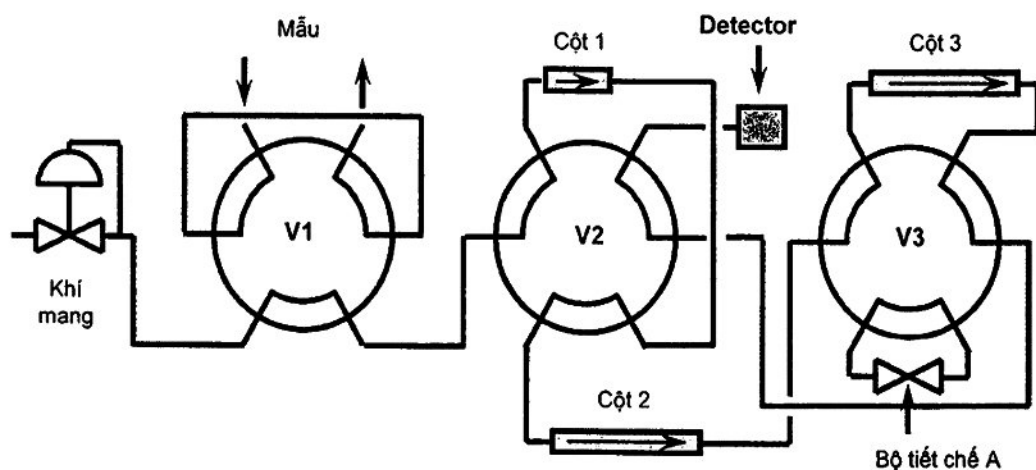
Đường ra của cột được gắn kín bằng đĩa thiêu kết hoặc bông thủy tinh. Bình chứa chất nhồi nhiều hơn lượng được yêu cầu để đổ đầy cột và được kết nối với đường vào, một áp suất 0,4 MPa của nitơ được áp vào bình chứa này. Dòng chảy chất nhồi đi vào cột được hỗ trợ bằng cách rung. Khi cột đầy, cho áp suất giảm từ từ trước khi ngắt kết nối với thùng chứa.

5.11 Detector dẫn nhiệt (TCD), có thời gian không đổi không lớn hơn 0,1 s và dung tích bên trong thích hợp cho các cỡ cột và tốc độ dòng được sử dụng.

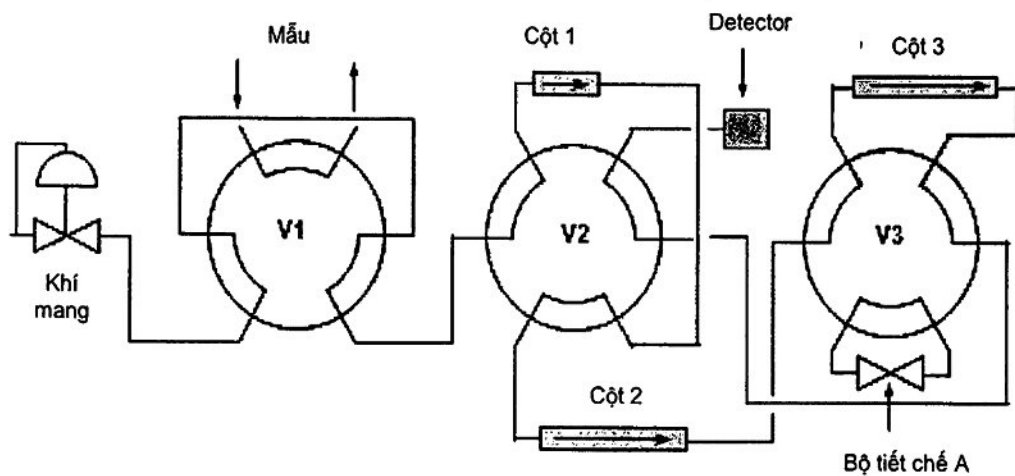
5.12 Bộ điều khiển/hệ thống đo pic. Dải rộng (0 V đến 1 V), có khả năng đo các pic trên đường nền nghiêng. Đủ để điều khiển vận hành tự động các van theo hành trình được lựa chọn của người vận hành.

5.13 Các van phụ trợ, ống và các thiết bị khác, để kiểm soát dòng khí mẫu đi vào sắc ký và để ngắt dòng trong khoảng thời gian xác định trước khi bơm mẫu.

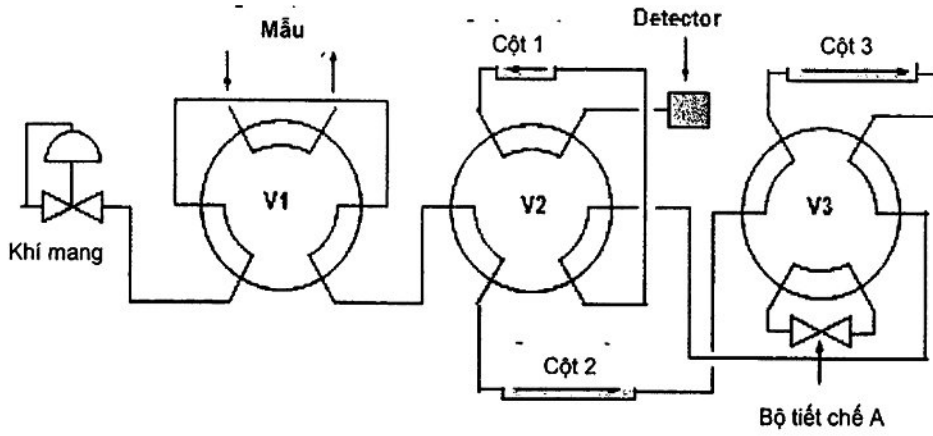
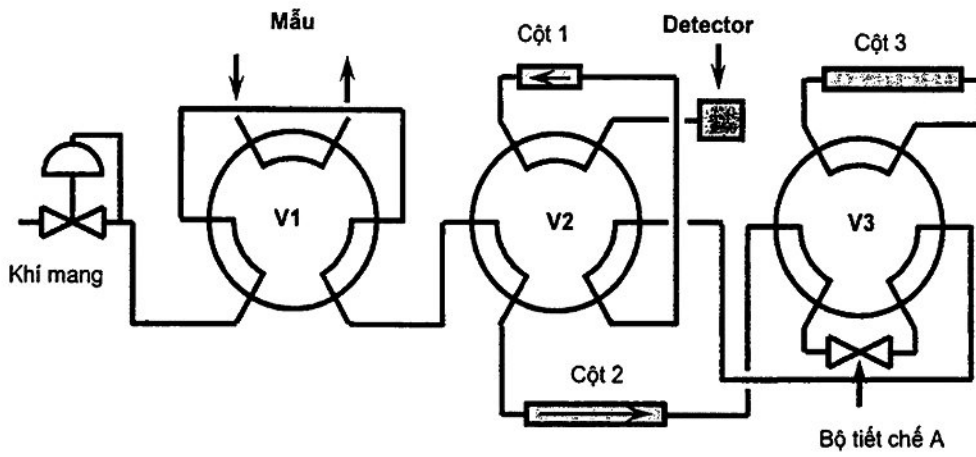
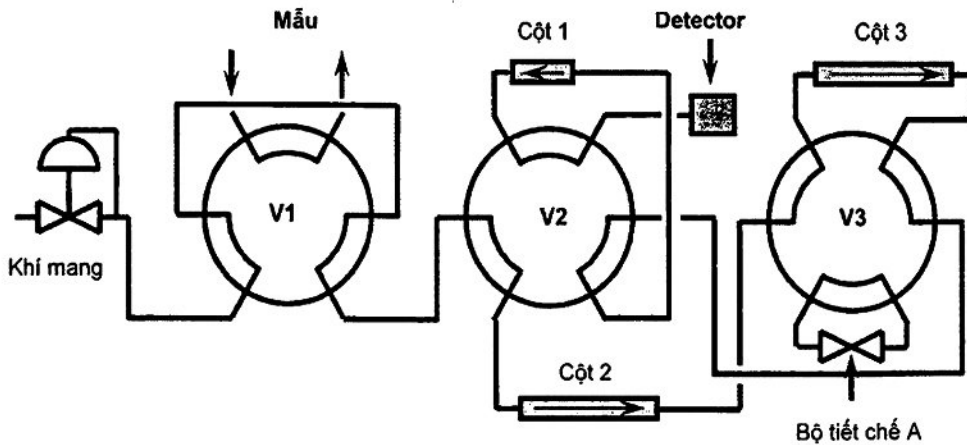
6 Sơ đồ cấu hình



a) Cấu hình ban đầu: tất cả các van ở vị trí 1



b) Bơm mẫu: V1 đến vị trí 2

c) Thổi ngược C_{6s}: V2 đến vị trí 2d) Cô lập N₂, C₁, CO₂, C₂; đo C₃ đến C₅: V3 đến vị trí 3e) Kết nối lại cột 3 – đo N₂, C₁, CO₂, C₂: V3 đến vị trí 1

Hình 2 – Sơ đồ cấu hình

7 Cách tiến hành

7.1 Điều khiển thiết bị

Cài đặt sắc ký khí theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

7.1.1 Luyện cột

Các cột được mô tả trong 5.8 và 5.9 không cần luyện hoặc hoạt hóa, và nói chung đang được sử dụng tốt trong các giới hạn nhiệt độ của chúng. Tuy nhiên một lượng nhỏ của cột bị chảy ra do các tạp chất có điểm sôi thấp hơn được thấy rõ ràng trong lần sử dụng đầu tiên, và dẫn đến đường nền không ổn định. Việc vận hành máy phân tích qua đêm với dòng khí mang đang chảy nhưng không bơm mẫu, tại nhiệt độ 20 °C đến 40 °C ở trên nhiệt độ vận hành được khuyến nghị để loại trừ ảnh hưởng này.

Độ ẩm được hấp phụ lắng trong các dòng đang cung cấp khí mang hoặc khí mẫu có thể làm tăng các pic không giải thích được trên và ở trên các pic được dự kiến. Vận hành qua đêm trong các điều kiện khuyến nghị có bơm mẫu sẽ loại trừ các ảnh hưởng này.

7.2 Vận hành thiết bị

7.2.1 Phương pháp phân tích

Các ví dụ về các điều kiện vận hành đối với các cấu hình 1 (5.9.1) và 2 (5.9.2) được nêu trong Bảng 2 và Bảng 3

Bảng 2 – Ví dụ về các điều kiện thiết bị, cấu hình 1

	Cột 1	Cột 2	Cột 3
Pha tĩnh	Dầu silicon DC 200/500	Dầu silicon DC 200/500	Dầu silicon DC 200/500
Lượng nạp %	28 %	28 %	15 %
Nền	Chromosorb P-AW	Chromosorb P-AW	
Chất rắn hoạt tính			Porapak N
Cỡ lưới sàng ASTM	45/60	45/60	50/80
Chiều dài cột	0,75 m	5,2 m	2,4 m
Đường kính trong cột	2 mm	2 mm	2 mm
Vật liệu	Thép không gỉ		
Nhiệt độ	100 °C		
Khí mang	Heli		
Cấp áp suất	4 bar		
Tốc độ dòng	28 mL/min		
Detector	Dẫn nhiệt		
Nhiệt độ detector	Nhỏ nhất 100 °C		
Dụng cụ bơm	Van		
Nhiệt độ bơm	100 °C		
Cỡ mẫu	1,0 mL		

Bảng 3 – Ví dụ về các điều kiện thiết bị, cấu hình 2

	Cột 1	Cột 2	Cột 3
Pha tĩnh	Oxy-dipropionitril	Dầu silicon SF-96	Dầu silicon DC 200/500
Lượng nạp %	28 %	20 %	15 %
Nền		Chromosorb P-AW	
Chất rắn hoạt tính	Porasil C		HayeSep N
Cỡ lưới sàng ASTM	80/100	80/100	80/100
Chiều dài cột	0,3 m	2,1 m	2,1 m
Đường kính trong cột	0,75 mm	0,75 mm	0,75 mm
Vật liệu	Thép không gỉ		
Nhiệt độ	80 °C		
Khí mang	Heli		
Cấp áp suất	4 bar		
Tốc độ dòng	28 mL/min		
Detector	Dẫn nhiệt		
Nhiệt độ detector	Nhỏ nhất 80 °C		
Dụng cụ bơm	Van		
Nhiệt độ bơm	80 °C		
Cỡ mẫu	0,25 mL		

7.2.2 Nạp mẫu

Thổi sạch van mẫu bằng khí cần được phân tích, sử dụng ít nhất 20 lần thể tích của van và cơ cấu ống liên quan.

Ngừng thổi để cho khí đạt đến nhiệt độ của van và áp suất môi trường, và sau đó khởi động chu kỳ phân tích, bơm mẫu và chuyển mạch van theo yêu cầu.

Nếu thể tích này của mẫu không đủ để làm sạch van, khi đó nhiễm bẩn do không khí hoặc do mẫu trước sẽ là rõ ràng. Nếu việc như vậy xảy ra, khi đó sử dụng thể tích mẫu lớn hơn để thổi sạch.

CHÚ THÍCH: Vòng mẫu nên được thổi sạch bằng khí trong thời gian chính xác, tại tốc độ xác định, và mẫu sau đó nên được để đến cân bằng đến áp suất môi trường trước khi bơm. Không có thiết bị để có thể khẳng định việc cân bằng, thì nên có thời gian xác định giữa việc ngắt van mẫu và bơm mẫu.

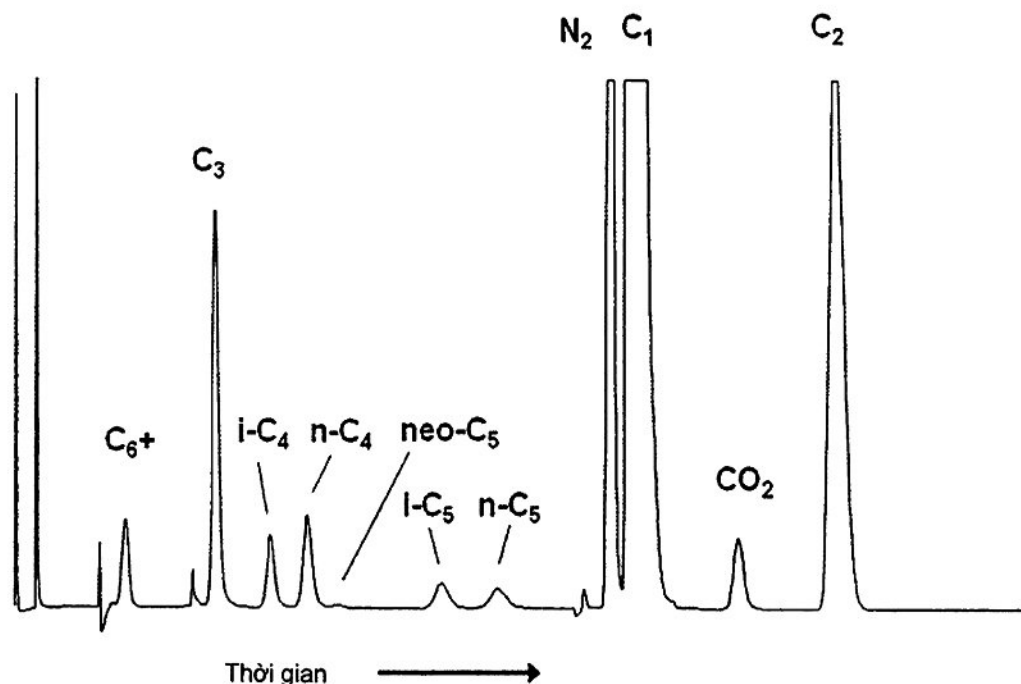
7.2.3 Phép phân tích

Hệ thống phân tích trình bày trong Hình 2 bao gồm một van bơm mẫu sáu cổng, V1, một van thổi ngược sáu cổng, V2 và một van vòng quanh sáu cổng V3. Bộ tiết chế A duy trì cân bằng khí của hệ thống khi cột 3 bị tách biệt. Quy trình cài đặt chi tiết được nêu trong Phụ lục B. (Một van 10-cổng có thể được sử dụng thay cho van sáu cổng V1 và V2, kiểm soát cả bơm mẫu và thổi ngược của cột 1).

Thiết lập thời gian của việc vận hành chuyển mạch van phải đảm bảo rằng:

- V2 trở lại vị trí thổi ngược (vị trí 2) sau khi tắt cả n-pentan ra khỏi cột 1 nhưng trước khi đồng phân C₆ thấp nhất ra khỏi cột 1 trên đường đi của nó đến cột 2.
- V3 được ngắt để tách khỏi cột 3 (vị trí 2) trước khi bất kỳ propan nào ra khỏi cột 2 (trên đường đi của nó đến cột 3) và sau khi tắt cả etan đã ra khỏi cột 2 và đi vào cột 3.
- V3 không quay về để nối lại với cột 3 (vị trí 1) cho đến khi tắt cả n-pentan được phát hiện, thoát khỏi cột 2 qua cột 1.

Sắc ký đồ điển hình được trình bày trong Hình 3.



Hình 3 – Sắc ký đồ điển hình

7.2.4 Phân giải pic

Điều quan trọng là tất cả các cấu tử được đo không bị cản trở từ cấu tử khác. Độ phân giải giữa các pic liền kề có thể được đánh giá theo ISO 7504:2001, 3.3.4.4. Mặc dù các độ phân giải của tất cả các pic là quan trọng, có những cặp pic đặc biệt là cần lưu ý: độ phân giải của chúng bằng độ phân giải của các cặp khác (xem Bảng 4).

Độ phân giải yêu cầu có thể thay đổi với độ không đảm bảo cấu tử, điều này có thể được chấp nhận đối với các ứng dụng cụ thể. Hai giá trị được xem là độ phân giải dưới-trung bình khi sử dụng được nếu quy trình được thực hiện một cách bình thường, và độ phân giải cao thì đòi hỏi phải sửa đổi các cỡ cột, nhiệt độ và tốc độ dòng, và khả năng cao là thời gian phân tích cũng sẽ lâu hơn.

CHÚ THÍCH: Độ phân giải là 1,5 hoặc cao hơn biểu thị sự tách đường nền giữa các pic đối xứng. Độ phân giải là 1,0 được lấy là giá trị nhỏ nhất đối với phép đo định lượng.

Bảng 4 – Độ phân giải pic

Cấu tử 1	Cấu tử 2	Độ phân giải trung bình	Độ phân giải cao
<i>i</i> -Butan	<i>n</i> -Butan	1,5	2,0
Nitơ	Metan	1,25	2,0
Cacbon đioxit	Etan	2,0	2,3

7.2.5 Hiệu chuẩn

Hiệu chuẩn thiết bị theo các quy trình trong TCVN 12047-1 (ISO 6974-1).

8 Biểu thị kết quả

Theo TCVN 12047-1 (ISO 6974-1).

8.1 Độ không đảm bảo

Theo TCVN 12047-2 (ISO 6974-2).

8.2 Báo cáo thử nghiệm

Theo TCVN 12047-1 (ISO 6974-1).

9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo kết quả theo Điều 14 của TCVN 12047-1 (ISO 6974-1).

Phụ lục A

(Tham khảo)

Ví dụ về ứng dụng

A.1 Xem xét chung

Trong ví dụ này, phép phân tích được xem xét là loại 2. Đáp ứng thiết bị đối với tất cả các cấu tử được giả định là bậc nhất với chấn zero. Tất cả các cấu tử được đo trực tiếp dựa theo cấu tử tương tự trong Chuẩn công tác đo (WMS). Không có các cấu tử khác được xác định. Không hiệu chỉnh áp suất, hoặc trong suốt quá trình hiệu chuẩn hoặc phân tích mẫu. Các phương pháp vận hành đa năng (có hoặc không có cầu nối) không được sử dụng.

Việc đánh giá tính năng của thiết bị theo ISO 10723 được tiến hành trước khi hiệu chuẩn và phân tích sử dụng bảy khí thử nghiệm, mỗi mẫu chứa 11 cấu tử. Từ kiến thức trước của ứng dụng dự kiến và thành phần tương tự của các khí có trong máy phân tích, dải làm việc của thiết bị được quyết định là được nêu trong Bảng A.1.

Bảng A.1 – Dải làm việc của máy phân tích

	Nhỏ nhất/mol%	Lớn nhất/mol%
Nitơ	0,20	12,20
Cacbon dioxit	0,05	8,00
Metan	63,50	98,50
Etan	0,10	14,20
Propan	0,05	7,80
i-butan	0,01	1,20
n-butan	0,01	1,20
neo-pentan	0,01	0,34
i-pentan	0,01	0,34
n-pentan	0,01	0,34
C ₆₊	0,05	0,34

Việc đánh giá tính năng cho những dữ liệu đầu ra được trình bày trong Bảng A.2. Các giá trị sai số trung bình, $\bar{\delta}$, được trình bày trong cột thứ hai của Bảng A.2, được cho rằng là đủ gần đến zero mà sự hiệu chỉnh là không cần thiết [xem TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), 6.9.4].

Bảng A.2 – Tín hiệu ra từ việc đánh giá tính năng của máy phân tích

	$\bar{\delta}_i$ /mol%	$u^2(\bar{\delta}_i)$ /mol% ²	$\overline{u^2(\delta_i)}$ /mol% ²
Nitơ	-0,026 937 130	0,000 309 597	0,002 748 444
Cacbon dioxit	-0,011 354 153	0,000 186 463	0,000 916 820
Metan	0,085 980 308	0,000 945 917	0,028 341 745
Etan	-0,030 749 812	0,000 600 030	0,004 667 961
Propan	-0,014 790 556	0,000 180 682	0,001 797 461
i-butan	-0,003 493 228	0,000 009 708	0,000 049 207
n-butan	0,001 375 116	0,000 009 970	0,000 021 061
neo-pentan	-0,000 373 260	0,000 000 099	0,000 000 146
i-pentan	0,000 278 938	0,000 001 441	0,000 004 245
n-pentan	0,000 395 722	0,000 000 985	0,000 001 035
C ₆	-0,000 332 000	0,000 000 756	0,000 002 234

Trong ví dụ đã nêu các phần mol và các độ không đảm bảo của chúng (tiêu chuẩn) được biểu thị đến số lượng lớn các con số có ý nghĩa để hỗ trợ việc kiểm tra các phép tính và phần mềm. Báo cáo kết quả nên theo các hướng dẫn được biểu thị trong Điều A.6.

A.2 Hiệu chuẩn

Hiệu chuẩn được thực hiện sử dụng 10 lần bơm WMS và kết quả là các đáp ứng được liệt kê trong Bảng A.3.

Bảng A.3 – Hiệu chuẩn máy phân tích với WMS

	Chuẩn đo công tác		Hệ số đáp ứng đối với các lần bơm lặp lại của WMS, $y_{i,c,l}$									
	$x_{i,c}$	$u(x_{i,c})$										
N ₂	4,491	0,007 700	45 418 913	45 419 334	45 442 468	45 419 580	45 416 382	45 415 368	45 366 878	45 320 974	45 318 263	45 356 454
CO ₂	3,321	0,006 300	40 572 613	40 581 705	40 601 104	40 576 934	40 577 794	40 533 155	40 529 141	40 489 430	40 473 732	40 489 807
CH ₄	80,483	0,035 000	668 630 412	668 810 045	668 869 106	668 450 572	668 514 839	667 962 151	668 021 535	667 423 648	667 503 177	667 839 832
C ₂ H ₆	6,971	0,011 000	95 587 376	95 617 094	95 647 647	95 609 735	95 589 062	95 473 045	95 479 716	95 420 277	95 366 831	95 371 596
C ₃ H ₈	3,286	0,010 900	57 744 920	57 749 069	57 773 820	57 743 122	57 726 205	57 691 084	57 690 919	57 635 967	57 617 072	57 642 576
i-C ₄ H ₁₀	0,499	0,002 000	10 042 575	10 047 566	10 050 301	10 045 957	10 018 568	10 033 946	10 035 598	10 019 507	10 012 115	10 021 785
n-C ₄ H ₁₀	0,507	0,002 030	10 717 709	10 721 066	10 726 790	10 719 269	10 643 518	10 714 279	10 716 121	10 682 900	10 671 799	10 699 937
neo-C ₅ H ₁₂	0,110	0,000 930	2 467 959	2 464 967	2 471 477	2 472 487	2 422 200	2 467 128	2 467 231	2 450 889	2 439 380	2 464 724
i-C ₅ H ₁₂	0,112	0,000 450	2 602 386	2 588 249	2 599 693	2 595 334	2 597 443	2 595 279	2 589 539	2 588 531	2 585 677	2 586 644
n-C ₅ H ₁₂	0,110	0,000 440	2 670 849	2 667 285	2 674 288	2 671 577	2 673 610	2 667 543	2 665 677	2 656 744	2 667 690	2 658 937
n-C ₆ H ₁₄	0,109	0,000 550	2 891 785	2 891 302	2 894 087	2 889 788	2 893 454	2 888 157	2 888 979	2 885 194	2 887 248	2 887 136

Đối với từng cấu tử hàm phân tích giả định được tính từ giá trị trung bình của 10 đáp ứng của thiết bị đối với cấu tử đó theo Công thức (6) của TCVN 12047-1 (ISO 6974-1). Các hệ số của hàm hiệu chuẩn $b_{1,j}$ và độ không đảm bảo của chúng được trình bày trong Bảng A.4.

Bảng A.4 – Giá trị trung bình các đáp ứng, hệ số của hàm phân tích giả định và các độ không đảm bảo của chúng

	$\overline{y_{i,c}}$	$(\overline{y_{i,c}})$	$b_{1,j}$	$(b_{1,j})$	$u(\overline{b_{1,j}})$
N ₂	45 389 461	14 233	9,894 4E-08	1,727 6E-10	5,453 6E-11
CO ₂	40 542 542	14 490	8,191 4E-08	1,581 3E-10	5,000 4E-11
CH ₄	668 202 532	165 777	1,204 5E-07	6,030 4E-11	1,907 0E-11
C ₂ H ₆	95 516 238	33 698	7,298 2E-08	1,180 1E-10	3,731 7E-11
C ₃ H ₈	57 701 475	17 268	5,694 8E-08	1,896 7E-10	5,997 9E-11
i-C ₄ H ₁₀	10 032 792	4 385	4,971 7E-08	2,005 3E-10	6,341 2E-11
n-C ₄ H ₁₀	10 701 339	8 544	4,736 8E-08	1,934 0E-10	6,116 8E-11
neo-C ₅ H ₁₂	2 458 844	5 191	4,485 8E-08	3,899 8E-10	1,233 0E-10
i-C ₅ H ₁₂	2 592 878	1 861	4,308 0E-08	1,762 9E-10	5,574 6E-11
n-C ₅ H ₁₂	2 667 420	1 837	4,131 3E-08	1,673 1E-10	5,293 3E-11
n-C ₆ H ₁₄	2 889 713	919	3,779 4E-08	1,907	6,030 8E-11

A.3 Tính các phần mol

A.3.1 Phương pháp chuẩn hóa giá trị trung bình [xem TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), 6.9.2]

Phép phân tích được thực hiện sử dụng 10 lần bơm một mẫu chưa biết và các đáp ứng được trình bày trong Bảng A.5.

Bảng A.5 – Phép phân tích mẫu chưa biết – các hệ số đáp ứng

	Hệ số đáp ứng đối với các lần bơm lặp lại của mẫu chưa biết, $y_{i,1}$									
N ₂	10 236 417	10 240 495	10 246 618	10 244 738	10 241 295	10 232 300	10 229 693	10 222 707	10 219 179	10 216 049
CO ₂	18 415 310	18 422 045	18 435 304	18 434 085	18 424 393	18 411 116	18 401 539	18 383 646	18 380 028	18 377 358
CH ₄	758 495 738	758 407 109	758 995 540	758 725 180	758 168 377	757 635 169	757 531 930	757 351 102	757 112 836	756 923 377
C ₂ H ₆	34 401 492	34 419 925	34 435 930	34 431 624	34 418 949	34 391 132	34 382 000	34 338 050	34 340 359	34 327 857
C ₃ H ₈	26 410 948	26 417 468	26 432 384	26 425 904	26 413 480	26 403 122	26 390 844	26 372 530	26 357 254	26 359 524
i-C ₄ H ₁₀	3 012 585	3 013 402	3 018 742	3 011 698	3 013 273	3 011 849	3 010 653	3 002 502	3 006 436	3 007 862
n-C ₄ H ₁₀	1 089 552	1 094 049	1 099 073	1 083 432	1 091 537	1 097 826	1 089 512	1 082 269	1 096 913	1 098 003
neo-C ₅ H ₁₂	2 233 201	2 242 986	2 245 323	2 230 482	2 238 311	2 247 109	2 232 392	2 229 004	2 243 788	2 240 447
i-C ₅ H ₁₂	6 501 407	6 506 790	6 511 176	6 509 851	6 508 789	6 499 341	6 504 860	6 527 695	6 498 443	6 491 912
n-C ₅ H ₁₂	6 820 029	6 826 995	6 825 102	6 829 689	6 825 003	6 815 522	6 800 746	6 830 090	6 798 891	6 806 755
C ₆₊	7 506 943	7 509 958	7 510 995	7 510 464	7 507 098	7 503 406	7 503 020	7 493 968	7 490 009	7 490 287

Giá trị trung bình các đáp ứng, được tính theo TCVN 12047-1 (ISO 6974-1), Công thức (7) được trình bày trong Bảng A.6.

Bảng A.6 – Phép phân tích mẫu chưa biết – Giá trị trung bình các đáp ứng và độ không đảm bảo

Cấu tử	\bar{y}_i	$u(\bar{y}_i)$	$u(y_{i,j})$
N ₂	10 232 949	3 425	10 830
CO ₂	18 408 482	6 919	21 881
CH ₄	757 934 636	226 900	717 522
C ₂ H ₆	34 388 732	12 816	40 527
C ₃ H ₈	26 398 346	8 572	27 106
i-C ₄ H ₁₀	3 010 900	1 404	4 441
n-C ₄ H ₁₀	1 092 217	1 910	6 040
neo-C ₅ H ₁₂	2 238 304	2 087	6 600
i-C ₅ H ₁₂	6 506 026	3 061	9 678
n-C ₅ H ₁₂	6 817 882	3 746	11 844
C ₆₊	7 502 615	2 606	8 240

Các phần mol thô được tính theo TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), Công thức (9) và được trình bày trong Bảng A.7.

Các phần mol được tính theo TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), Công thức (11) (ghi nhớ $x_{o,c}$ là zero trong trường hợp này) và được trình bày trong Bảng A.7.

Bảng A.7 – Các phần mol thô, phần mol và độ không đảm bảo

Cấu tử	x_i	$u(x_i)$	x_i	$u(x_i)$
N ₂	1,012	0,019 463	1,023	0,019 479
CO ₂	1,508	0,011 153	1,524	0,011 160
CH ₄	91,291	0,067 999	92,239	0,034 802
C ₂ H ₆	2,510	0,024 978	2,536	0,024 668
C ₃ H ₈	1,503	0,014 914	1,519	0,014 886
i-C ₄ H ₁₀	0,150	0,002 675	0,151	0,002 701
n-C ₄ H ₁₀	0,052	0,001 818	0,052	0,001 836
neo-C ₅ H ₁₂	0,100	0,000 351	0,101	0,000 363
i-C ₅ H ₁₂	0,280	0,000 852	0,283	0,000 886
n-C ₅ H ₁₂	0,282	0,000 610	0,285	0,000 653
C ₆₊	0,284	0,000 724	0,286	0,000 763
Tổng cộng	98,972		100,000	

A.3.2 Phương pháp chuẩn hóa run-by-run [xem TCVN 12047-1 (ISO 6974-1), 6.9.3]

Đối với từng lần bơm mẫu chưa biết các phần mol thô được tính TCVN 12047-1 (ISO 6974-1), Công thức (13) và được trình bày trong Bảng A.8.

Đối với từng lần bơm các phần mol được tính theo TCVN 12047-1 (ISO 6974-1), Công thức (15). Ghi nhớ $x_{0,c}$ là zero trong trường hợp này và được trình bày trong Bảng A.9.

Bảng A.8 – Các phần mol thô và độ không đảm bảo đối với từng phép thử

Cấu tử	Phép thử 1		Phép thử 2		Phép thử 3		Phép thử 4		Phép thử 5	
	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$
N ₂	1,013	0,061 5	1,013	0,061 5	1,014	0,061 5	1,014	0,061 5	1,013	0,061 5
CO ₂	1,508	0,035 2	1,509	0,035 2	1,510	0,035 2	1,510	0,035 2	1,509	0,035 2
ClI ₄	91,359	0,212 6	91,348	0,212 6	91,419	0,212 6	91,386	0,212 6	91,319	0,212 6
C ₂ H ₆	2,511	0,079 0	2,512	0,079 0	2,513	0,079 0	2,513	0,079 0	2,512	0,079 0
C ₃ H ₈	1,504	0,047 1	1,504	0,047 1	1,505	0,047 1	1,505	0,047 1	1,504	0,047 1
i-C ₄ H ₁₀	0,150	0,008 4	0,150	0,008 4	0,150	0,008 4	0,150	0,008 4	0,150	0,008 4
n-C ₄ H ₁₀	0,052	0,005 7	0,052	0,005 7	0,052	0,005 7	0,051	0,005 7	0,052	0,005 7
neo-C ₅ H ₁₂	0,100	0,001 1	0,101	0,001 1	0,101	0,001 1	0,100	0,001 1	0,100	0,001 1
i-C ₅ H ₁₂	0,280	0,002 7	0,280	0,002 7	0,280	0,002 7	0,280	0,002 7	0,280	0,002 7
n-C ₅ H ₁₂	0,282	0,001 9	0,282	0,001 9	0,282	0,001 9	0,282	0,001 9	0,282	0,001 9
C ₆₊	0,284	0,002 1	0,284	0,002 1	0,284	0,002 1	0,284	0,002 1	0,284	0,002 1
total	99,047		99,035		99,110		99,075		99,006	
Cấu tử	Phép thử 6		Phép thử 7		Phép thử 8		Phép thử 9		Phép thử 10	
	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$
N ₂	1,012	0,061 5	1,012	0,061 5	1,011	0,061 5	1,011	0,061 5	1,011	0,061 5
CO ₂	1,508	0,035 2	1,507	0,035 2	1,506	0,035 2	1,506	0,035 2	1,505	0,035 2
ClI ₄	91,255	0,212 5	91,242	0,212 5	91,221	0,212 5	91,192	0,212 5	91,169	0,212 5
C ₂ H ₆	2,510	0,079 0	2,509	0,079 0	2,506	0,079 0	2,506	0,079 0	2,505	0,079 0
C ₃ H ₈	1,504	0,047 1	1,503	0,047 1	1,502	0,047 1	1,501	0,047 1	1,501	0,047 1
i-C ₄ H ₁₀	0,150	0,008 4	0,150	0,008 4	0,149	0,008 4	0,149	0,008 4	0,150	0,008 4
n-C ₄ H ₁₀	0,052	0,005 7	0,052	0,005 7	0,051	0,005 7	0,052	0,005 7	0,052	0,005 7
neo-C ₅ H ₁₂	0,101	0,001 1	0,100	0,001 1	0,100	0,001 1	0,101	0,001 1	0,101	0,001 1
i-C ₅ H ₁₂	0,280	0,002 7	0,280	0,002 7	0,281	0,002 7	0,280	0,002 7	0,280	0,002 7
n-C ₅ H ₁₂	0,282	0,001 9	0,281	0,001 9	0,282	0,001 9	0,281	0,001 9	0,281	0,001 9
C ₆₊	0,284	0,002 1	0,284	0,002 1	0,283	0,002 1	0,283	0,002 1	0,283	0,002 1
total	98,937		98,920		98,893		98,862		98,838	

Bảng A.9 – Các phân mol và độ không đảm bảo đối với từng phép thử

Cấu tử	Phép thử 1		Phép thử 2		Phép thử 3		Phép thử 4		Phép thử 5	
	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$
N ₂	1,023	0,061 6	1,023	0,061 6	1,023	0,061 5	1,023	0,061 5	1,023	0,061 6
CO ₂	1,523	0,035 3	1,524	0,035 3	1,524	0,035 2	1,524	0,035 3	1,524	0,035 3
ClI ₄	92,242	0,110 0	92,238	0,110 0	92,239	0,109 9	92,239	0,109 9	92,236	0,110 0
C ₂ I ₆	2,535	0,078 0	2,537	0,078 0	2,536	0,077 9	2,536	0,077 9	2,537	0,078 0
C ₃ I ₈	1,519	0,047 0	1,519	0,047 0	1,519	0,047 0	1,519	0,047 0	1,519	0,047 1
i-C ₄ I ₁₀	0,151	0,008 5	0,151	0,008 5	0,151	0,008 5	0,151	0,008 5	0,151	0,008 5
n-C ₄ I ₁₀	0,052	0,005 8	0,052	0,005 8	0,053	0,005 8	0,052	0,005 8	0,052	0,005 8
neo-C ₅ I ₁₂	0,101	0,001 1	0,102	0,001 1	0,102	0,001 1	0,101	0,001 1	0,101	0,001 1
i-C ₅ I ₁₂	0,283	0,002 8	0,283	0,002 8	0,283	0,002 8	0,283	0,002 8	0,283	0,002 8
n-C ₅ I ₁₂	0,284	0,002 1	0,285	0,002 1	0,284	0,002 1	0,285	0,002 1	0,285	0,002 1
C ₆₊	0,286	0,002 4	0,287	0,002 4	0,286	0,002 4	0,286	0,002 4	0,287	0,002 4
total	100,000		100,000		100,000		100,000		100,000	
Cấu tử	Phép thử 6		Phép thử 7		Phép thử 8		Phép thử 9		Phép thử 10	
	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$	$x_{i,j}$	$u(x_{i,j})$
N ₂	1,023	0,061 6	1,023	0,061 6	1,023	0,061 6	1,023	0,061 7	1,023	0,061 7
CO ₂	1,524	0,035 3	1,524	0,035 3	1,523	0,035 3	1,523	0,035 3	1,523	0,035 3
ClI ₄	92,236	0,110 1	92,238	0,110 1	92,242	0,110 1	92,242	0,110 2	92,241	0,110 2
C ₂ I ₆	2,537	0,078 0	2,537	0,078 0	2,534	0,078 1	2,535	0,078 1	2,535	0,078 1
C ₃ I ₈	1,520	0,047 1	1,519	0,047 1	1,519	0,047 1	1,518	0,047 1	1,519	0,047 1
i-C ₄ I ₁₀	0,151	0,008 5	0,151	0,008 5	0,151	0,008 5	0,151	0,008 6	0,151	0,008 6
n-C ₄ I ₁₀	0,053	0,005 8	0,052	0,005 8	0,052	0,005 8	0,053	0,005 8	0,053	0,005 8
neo-C ₅ I ₁₂	0,102	0,001 2	0,101	0,001 1	0,101	0,001 1	0,102	0,001 2	0,102	0,001 2
i-C ₅ I ₁₂	0,283	0,002 8	0,283	0,002 8	0,284	0,002 8	0,283	0,002 8	0,283	0,002 8
n-C ₅ I ₁₂	0,285	0,002 1	0,284	0,002 1	0,285	0,002 1	0,284	0,002 1	0,285	0,002 1
C ₆₊	0,287	0,002 4	0,287	0,002 4	0,286	0,002 4	0,286	0,002 4	0,286	0,002 4
total	100,000		100,000		100,000		100,000		100,000	

Đối với từng cấu tử, giá trị trung bình của các phần mol được lập trình từ các phần mol nhận được từ mỗi lần bơm mẫu sử dụng TCVN 12047-1 (ISO 6974-1), Công thức (16) và được trình bày trong Bảng A.10.

Bảng A.10 – Giá trị trung bình các phần mol và độ không đảm bảo

Cấu tử	\bar{x}_i	$u(\bar{x}_i)$
N ₂	1,023	0,019 479
CO ₂	1,524	0,011 160
CH ₄	92,239	0,034 802
C ₂ H ₆	2,536	0,024 668
C ₃ H ₈	1,519	0,014 886
i-C ₄ H ₁₀	0,151	0,002 701
n-C ₄ H ₁₀	0,052	0,001 836
neo-C ₅ H ₁₂	0,101	0,000 363
i-C ₅ H ₁₂	0,283	0,000 886
n-C ₅ H ₁₂	0,285	0,000 653
C ₆₊	0,286	0,000 763

A.4 Tính các độ không đảm bảo của các phần mol

A.4.1 Phương pháp chuẩn hóa giá trị trung bình [xem TCVN 12047-2 (ISO 6974-2), 5.3.2]

Các độ không đảm bảo của các phần mol thô trước tiên được tính theo TCVN 12047-2 (ISO 6974-2), Công thức (3) và được trình bày trong Bảng A.7. Nạp dữ liệu vào Công thức (3) nhận được như sau:

- Các độ không đảm bảo của giá trị trung bình các đáp ứng đối với mẫu chưa biết $u(\bar{y}_i)$ được tính từ TCVN 12047-1 (ISO 6974-1), Công thức (6) và được trình bày trong Bảng A.6.
- Các độ không đảm bảo của giá trị trung bình các hệ số của đáp ứng giả định $u(\bar{b}_{i,j})$ được tính từ TCVN 12047-1 (ISO 6974-1), Công thức (7) và được trình bày trong Bảng A.4.
- Các số hạng bổ sung trong Công thức (3) liên quan với các sai số không tuyến tính được gộp tất cả vì không hiệu chỉnh các phần mol thô được tiến hành. Các số hạng không tuyến tính trong Bảng A.2.

Các độ không đảm bảo của các phần mol được tính theo TCVN 12047-2 (ISO 6974-2), Công thức (5) và được trình bày trong Bảng A.7. Ghi nhớ các số hạng trong $x_{0,c}$ và $u(x_{0,c})$ là zero trong trường hợp này.

Các độ không đảm bảo của giá trị trung bình các phần mol được tính từ TCVN 12047-2 (ISO 6974-2),

TCVN 12047-5:2017

Công thức (16) và được trình bày trong Bảng A.10. Ghi nhớ các số hạng trong $x_{o,c}$ và $u(x_{o,c})$ là zero trong trường hợp này.

A.4.2 Phương pháp chuẩn hóa run-by-run [xem TCVN 12047-2 (ISO 6974-2), 5.3.3]

Với mỗi lần chạy, các độ không đảm bảo của các phần mol thô trước tiên được tính theo TCVN 12047-2 (ISO 6974-2), Công thức (14) và được trình bày trong Bảng A.8. Nạp dữ liệu vào Công thức (3) nhận được như sau:

- Độ không đảm bảo của các đáp ứng đối với các $u(y_{i,t})$ được tính như là độ lệch chuẩn đối với mẫu chưa biết và được trình bày trong Bảng A.6.
- Các độ không đảm bảo của các hệ số của đáp ứng giả định $u(b_{1,t})$ được tính toán từ TCVN 12047-2 (ISO 6974-2), công thức (17) và được trình bày trong Bảng A.4.
- Các số hạng bổ sung trong công thức (14) liên quan đến sai số không tuyến tính được gộp tất cả vì không hiệu chỉnh các phần mol thô được tiến hành. Các số hạng không tuyến tính được trình bày trong Bảng A.2.

Với mỗi lần chạy, các độ không đảm bảo các phần mol được tính từ tử số của công thức (16) TCVN 12047-2 (ISO 6974-2), và được trình bày trong Bảng A.9. ghi nhớ các số hạng trong x_{oc} và $u(x_{oc})$ là bằng không trong trường hợp này.

A.5 So sánh các phương pháp chuẩn hóa giá trị trung bình và run-by-run

Các phần mol được tính bởi hai phương pháp khác nhau không đáng kể và mức độ chúng khác nhau kể cả độ không đảm bảo sẽ phụ thuộc vào độ lớn của các độ không đảm bảo nạp vào (chủ yếu là độ lặp lại của đáp ứng của thiết bị và độ không đảm bảo về thành phần của WMS). Đối với ví dụ này các độ không đảm bảo nạp vào là nhỏ và độ chênh lệch giữa hai phương pháp là không đáng kể.

A.6 Báo cáo kết quả

Đối với các phép phân tích phòng thử nghiệm trong đó độ không đảm bảo mở rộng được báo cáo, độ không đảm bảo mở rộng của phần mol nên được làm tròn đến hai con số có ý nghĩa theo quy tắc làm tròn thông thường, như được mô tả trong ISO/IEC Guide 98-3:2008^[1]. Giá trị số của phần mol nên được làm tròn đến con số có ý nghĩa nhỏ nhất trong độ không đảm bảo mở rộng.

A.7 Bảng tính Excel

Một ví dụ về cách thực hiện bảng tính excel có sẵn theo yêu cầu. Nó có chứa hàm được xác định bởi người sử dụng tính theo Công thức (5) và tử số theo TCVN 12047-1 (ISO 6974-1), Công thức (16).

Mặc dù bảng tính là có sẵn và trung thực, nhưng không bảo đảm việc sử dụng nó trong ứng dụng hợp đồng, thương mại hoặc các ứng dụng khác và không bảo hành rằng nó là không có sai số. Tuy nhiên nó được kiểm tra bởi nhiều chuyên gia và có chứa sai số không biết tại thời điểm trung dụng.

Phụ lục B

(tham khảo)

Quy trình để hẹn giờ cài đặt van và cài đặt giới hạn

B.1 Đặt tất cả các van vào vị trí 1 [xem Hình 2a]], sao cho mô hình dòng chảy là: cột 1 (điểm sôi ngắn) → cột 2 (điểm sôi dài) → cột 3 (polyme xốp) → detector. Đặt nhiệt độ cột và tốc độ dòng khí mang qua mặt cảm ứng của TCD theo các giá trị của nhà sản xuất. Nếu không có dữ liệu của nhà sản xuất, sử dụng 95 °C và 28 mL/min, đối với hệ thống sử dụng các cột đường kính trong 2 mm (đường kính ngoài 1/8 in).

B.2 Vận van 3 đến vị trí 2 [xem Hình 2 d]], sao cho cột 3 được vượt qua. Để dòng khí mang ổn định và sau đó điều chỉnh bộ tiết chế A. Sao cho lưu lượng qua mặt cảm ứng của TCD là trùng với lưu lượng được đo tại B.1.

B.3 Cài đặt dòng chuẩn TCD đến giá trị được đo tại B.1.

B.4 Với van 3 ở vị trí 2, bơm mẫu khí thiên nhiên bằng cách quay van 1 đến vị trí 2. Ghi sắc ký đồ là các cấu tử rửa giải từ cột 2. Thời gian lưu đối với n-pentan là khoảng 2/3 s thời gian chu kỳ phân tích dự kiến. Nếu nó khác đáng kể, quay trở lại B.1 và điều chỉnh lưu lượng thích hợp. Sau đó lặp lại B.2 đến B.4.

B.5 Nếu nhà sản xuất không cung cấp thời điểm chuyển mạch, đo thời gian từ khi bơm đến vùng trung tối thiểu giữa etan và propan ($T_{FIRSTCUT}$). Đây sẽ là thời điểm bắt đầu được sử dụng để lưu giữ các cấu tử nhẹ hơn trên cột 3.

B.6 Thổi ngược.

B.6.1 Thao tác thổi ngược phải cho phép tất cả C_5 (n- C_5) rửa giải chậm nhất được đo bằng rửa giải phía trước, và tất cả C_6 nhẹ nhất (2,2, dimetyl-butan) được thổi ngược. Sử dụng hỗn hợp khí có chứa n- C_5 và 2,2, dimetyl-butan không có C_6 khác hoặc các cấu tử nặng hơn có mặt.

B.6.2 Cài đặt đếm thời gian bắt đầu là 1 min (hoặc theo khuyến nghị của nhà sản xuất) sau khi bơm tại thời điểm vận van V2 đến vị trí 2. Vận V3 đến vị trí 2 để cô lập cột 3. Bơm hỗn hợp khí và ghi lại sắc đồ. 2,2, dimetyl-butan xuất hiện như là cấu tử được thổi ngược (C_{6+}) ngắn sau khi V2 vận từ vị trí 1 sang vị trí 2, và n- C_5 xuất hiện là pic được rửa giải thông thường với thời gian lưu lâu hơn một chút so với thời gian được đo trong B.4. (Nó phải được di chuyển qua cột 1 hai lần). Nếu không nhìn thấy pic C_{6+} , giảm thời gian bắt đầu và lặp lại công đoạn này.

B.6.3 Tiếp tục bơm hỗn hợp khí, tăng thời gian thổi ngược (V2 đến vị trí 2) 0,05 min trong các lần bơm kế tiếp cho đến khi pic C_{6+} được thổi ngược (thực tế 2,2, dimetyl-butan) bắt đầu thu nhỏ về diện tích.

B.6.4 Tiếp tục bơm hỗn hợp, bây giờ giảm thời gian thổi ngược 0,05 min trong các lần bơm kế tiếp. Ghi thời gian tại đó diện tích của pic C_{6+} lần đầu trở nên không đổi ($T_{BACKHIGH}$).

B.6.5 Tiếp tục bơm với những lượng giảm gia tăng thêm nữa về thời gian thổi ngược cho đến khi kích cỡ của pic n-pentan bắt đầu thu nhỏ, với sự gia tăng tương ứng về kích cỡ của pic C₆₊. Ghi thời gian thổi ngược chậm nhất mà tại đó các diện tích của cả hai pic là vẫn không đổi ($T_{BACK\ LOW}$).

B.6.6 Chấp nhận giá trị của $(T_{BACK\ LOW} + T_{BACK\ HIGH})/2 = T_{BACK}$ đối với thổi ngược của cột 1 (V2 → vị trí 2).

B.7 Đếm thời gian V3

B.7.1 Nếu không có dữ liệu nhà sản xuất, thì cài đặt đếm thời gian T_{BACK} cho thổi ngược (V2 → vị trí 2) và $T_{FIRST\ CUT}$ để cô lập cột 3 (V3 → vị trí 2). Vận tất cả các van ban đầu về vị trí 1. Bơm mẫu khí thiên nhiên và sau khi rửa giải n-pentan, vận van 3 về vị trí 1. Ghi thời gian này ($T_{V3\ OFF}$) và sử dụng nó cho các thao tác trong thời gian còn lại của công đoạn này. Đo diện tích pic propan được rửa giải từ cột 2 (qua cột 1) và đo diện tích pic etan được rửa giải từ cột 3 (cũng qua cột 1).

B.7.2 Lập lại phép phân tích, giảm $T_{FIRST\ CUT}$ liên tiếp theo gia số 0,05 min cho đến khi pic etan được rửa giải từ cột 3 giảm về kích cỡ.

B.7.3 Tiếp tục với phép phân tích lập lại, bây giờ tăng $T_{FIRST\ CUT}$ với gia số 0,05 min cho đến khi nhận được con số ổn định đối với etan được rửa giải từ cột 3. Ghi giá trị thời gian thấp nhất tại đó điều này xảy ra là $T_{FIRST\ LOW}$.

B.7.4 Tiếp tục quá trình này cho đến khi giá trị đối với propan được rửa giải từ cột 2 bắt đầu giảm. Ghi thời gian tại đó điều này bắt đầu xảy ra là $T_{FIRST\ HIGH}$.

B.7.5 Chấp nhận giá trị của $(T_{FIRST\ LOW} + T_{FIRST\ HIGH})/2 = T_{V3\ ON}$ là thời gian để cô lập ban đầu cột 3.

B.8 Đếm thời gian cuối cùng

Thực hiện phương pháp với sự tính toán thời gian như sau:

Thời gian	Hành động	Vị trí van	Cấu hình
0,01 min	Bơm	V1 → vị trí 2	Hình 2b
T_{BACK}	Thổi ngược	V2 → vị trí 2	Hình 2c
$T_{V3\ ON}$	Đi qua cột 3	V3 → vị trí 2	Hình 2d
$T_{V3\ OFF}$	Kết nối lại cột 3	V3 → vị trí 1	Hình 2e
Cuối hành trình	Quay trở lại bắt đầu	V1, V2 → vị trí 1	Hình 2a

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 9595-3 (ISO/IEC Guide 98-3), *Độ không đảm bảo đo – Phép 3: Hướng dẫn trình bày độ không đảm bảo đo (GUM:1995)*.
- [2] ISO 6976, *Natural gas – Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition (Khí thiên nhiên – Tính nhiệt trị, khối lượng riêng, tỷ khối và chỉ số Wobbe từ thành phần)*
- [3] ISO 7504, *Gas analysis – Vocabulary (Phân tích khí – Từ vựng)*
- [4] ISO 10723, *Natural gas – Performance evaluation for analytical systems (Khí thiên nhiên – Đánh giá tính năng đối với hệ thống phân tích)*
-