TCVN TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

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

Natural gas - Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography -Part 2: Uncertainty calculations

HÀ NỘI - 2017

Lời nói đầu

TCVN 12047-2:2017 hoàn toàn tương đương với ISO 6975-2:2012

TCVN 12047-2:2017 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

Bộ TCVN 12047 (ISO 6974) mô tả các phương pháp phân tích khí thiên nhiên và các phương pháp để tính toán các phần mol cấu tử và độ không đảm bảo. Bộ TCVN 12047 (ISO 6974) được áp dụng để xác định H_2, He, O_2, N_2, CO_2 và các hydrocacbon, hoặc là các cấu tử đơn lẻ hoặc là một 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 12047-1 (ISO 6974-1) đưa ra các hướng dẫn để tính thành phần mol của khí thiên nhiên, xác định sử dụng một trong những phương pháp sắc ký khí được quy định trong TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) và các phần tiếp theo của bộ TCVN 12047 (ISO 6974). TCVN 12047-1 (ISO 6974-1) cũng mô tả tất cả các bước cơ bản để thiết lập một phép phân tích, bao gồm trình bày cấu trúc của phép phân tích, xác định các dải làm việc và thiết lập quy trình phân tích.

TCVN 12047-2 (ISO 6974-2) mô tả các bước được yêu cầu để tính độ không đảm bảo của các phần mol cấu tử của khí thiên nhiên khi xác định bằng sắc ký khí.

TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) và các phần tiếp theo của bộ TCVN 12047 (ISO 6974) mô tả các phương pháp sắc ký khí khác nhau. Các phương pháp này bao trùm cả thực hành hàng ngày trong phòng thử nghiệm và các ứng dụng hiện trường trực tuyến. TCVN 12047-1 (ISO 6974-1), Phụ lục A, đưa ra sự so sánh về các đặc tính của các phương pháp phân tích quy định trong TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) và các phần tiếp theo của TCVN 12047 (ISO 6974).

TCVN 12047-2 (ISO 6974-2) được sử dụng kết nối với TCVN 12047-1 (ISO 6974-1) và một phương pháp phân tích, ví dụ TCVN 12047-3 (ISO 6974-3) hoặc các phần tiếp theo của bộ TCVN 12047 (ISO 6974).

TCVN 12047-1 (ISO 6974-1), 5.5, mô tả phương thức chuẩn hóa thông thường để tính toán các phần mol đã xử lý từ các phần mol thô. Khi chuẩn hóa thông thường được sử dụng đối với các phương pháp vận hành nhiều thành phần không có cầu nối, các độ không đảm bảo của các phần mol đã tính sẽ được bảo toàn. Nếu việc đánh giá độ không đảm bảo chính xác hơn được yêu cầu, thì có thể sử dụng một phương thức chuẩn hóa thay thế, đó là phương pháp bình phương tối thiểu đã được tổng quát hóa (GLS); điều này được mô tả trong TCVN 12047-1 (ISO 6974-1), Phụ lục B. Các phương thức thay thế khác có sẵn để tính các phần mol đã qua xử lý, bao gồm bởi sự chênh lệch metan [xem TCVN 12047-1 (ISO 6974-1), 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 2: Tính độ không đảm bảo

Natural gas – Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography – Part 2: Uncertainty calculations

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định quy trình xác định độ không đảm bảo kèm theo với phần mol cho từng cấu tử từ phép phân tích khí thiên nhiên theo TCVN 12047-1 (ISO 6974-1).

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 – Phương pháp sắc ký khí xác định thành phần và độ không đảm bảo kèm theo – Phần 1: Hướng dẫn chung và tính thành phần*

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)*].

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Tiêu chuẩn này áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa được nêu trong TCVN 12047-1 (ISO 6974-1).

4 Ký hiệu

4.1 Ký hiệu

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

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

C_i hệ số độ nhạy

k hệ số bao phủ

K hệ số đáp ứng tương đối liên quan đến cấu tử chuẩn

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

n_j tổng số các chuẩn hoặc hỗn hợp khí

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

s độ lệch chuẩn

T phần mol tổng của tất cả các cấu tử thô

u(...) độ không đảm bảo tiêu 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 sử dụng phương thức metan-hiệu số [Phụ lục A]

$\hat{x}$ phần mol đã điều chỉnh [Phụ lục C]

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 [Phụ lục C]

Y đáp ứng thiết bị [Phụ lục C]

α phần chắn của hàm hiệu chuẩn bậc một [Phụ lục C]

β gradient của hàm hiệu chuẩn bậc một [Phụ lục C]

γ gradient của đường hiệu chuẩn [Phụ lục C]

$\bar{\delta}$ giá trị trung bình của phân bố sai số không tuyến tính

4.2 Chỉ số dưới

cal hiệu chuẩn [Phụ lục A]

i cấu tử

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

j hỗn hợp/chuẩn khí

l bơm

oc các cấu tử khác

p, q các chỉ số xác định hệ số hồi quy

ref chuẩn (cấu tử hoặc áp suất)

s chỉ số xác định cấu tử

wms chuẩn công tác của phép đo

5 Tính độ không đảm bảo

5.1 Xem xét chung

Quy trình thiết lập sắc ký khí đối với phép phân tích khí thiên nhiên bao gồm các bước được trình bày trong các lưu đồ trong Hình 1 và Hình 2.

Các bước 1 đến bước 8 trong TCVN 12047:2017 (ISO 6974-1:2012). Tiêu chuẩn này bao gồm các bước 9 và 10.

5.2 Nguyên tắc

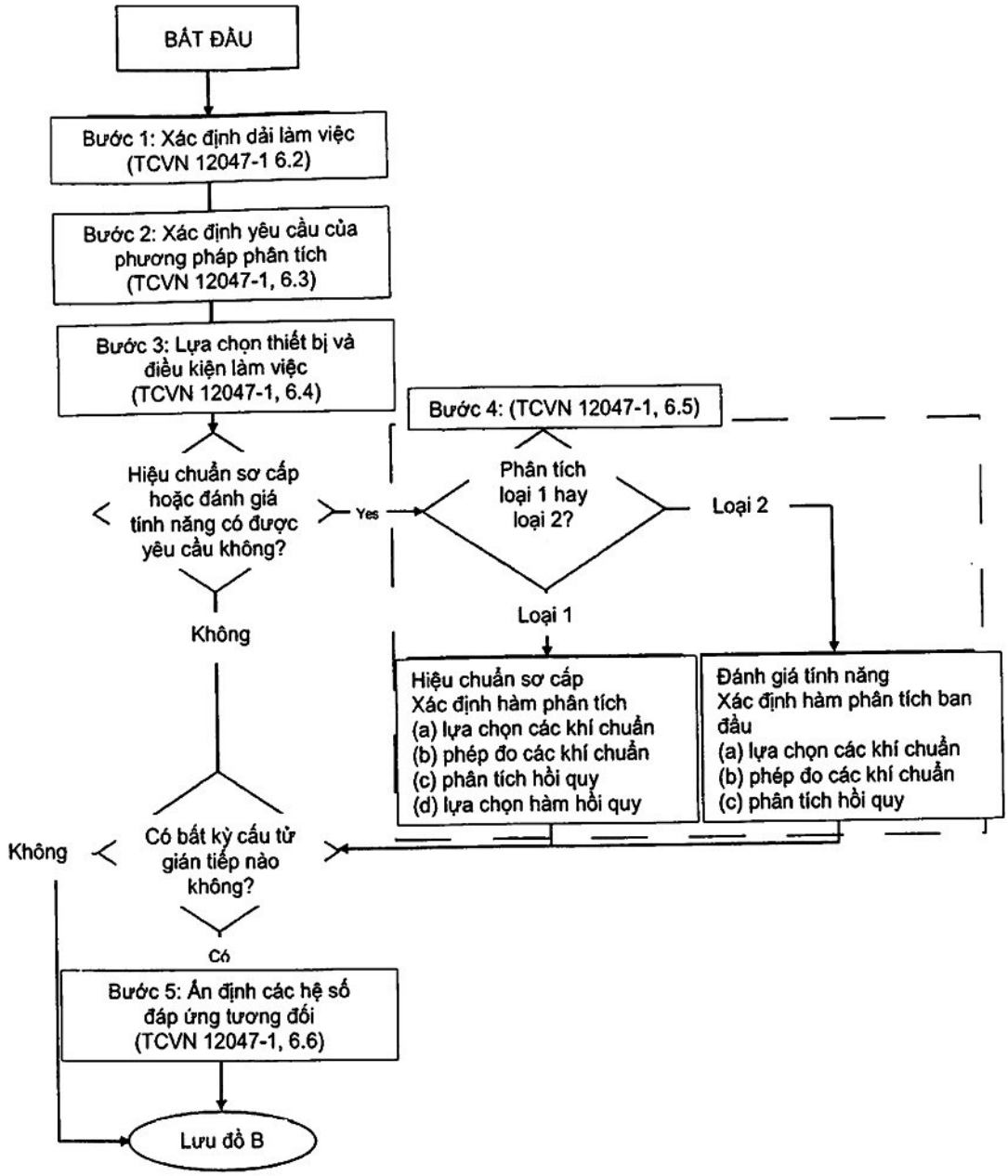
Các độ không đảm bảo kèm theo các phần mol cấu tử phải được tính toán theo TCVN 9595-3 (ISO/IEC Guide 98-3).

Đối với phép phân tích loại 1 theo TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), phép tính độ không đảm bảo bao gồm độ không đảm bảo ngẫu nhiên và hệ thống từ ba nguồn chính: độ không đảm bảo của các hỗn hợp chuẩn đã chứng nhận, độ không đảm bảo của phép phân tích và độ không đảm bảo của quy trình thích hợp dữ liệu.

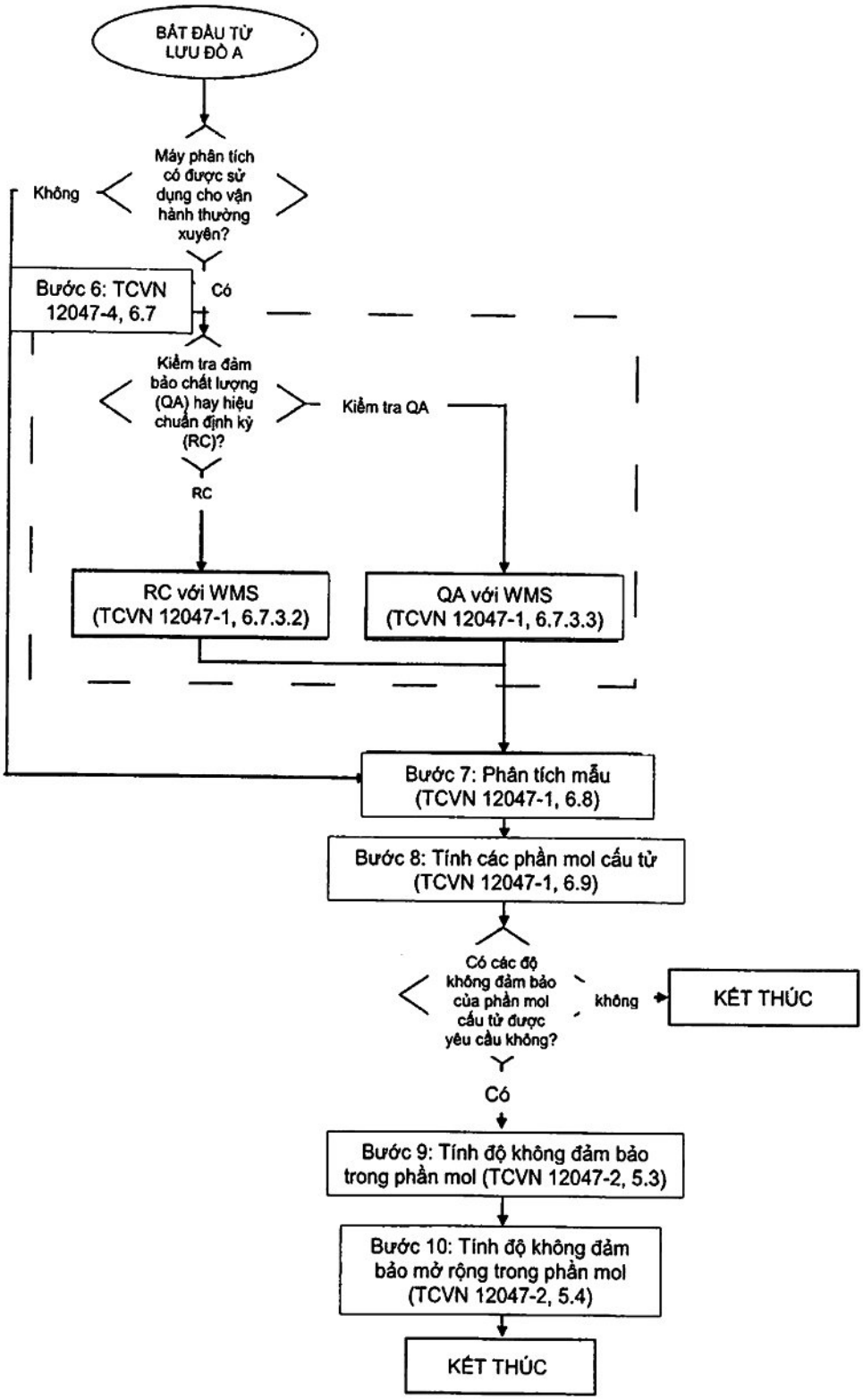
Đối với phép phân tích loại 2 theo TCVN 12047-2:2017 (ISO 6974-2:2012), phép tính độ không đảm bảo bao gồm các yếu tố ngẫu nhiên và sai số hệ thống được đưa vào bởi giả thiết đáp ứng tuyến tính đi qua gốc, các sai số hệ thống được tính từ các kết quả của đánh giá tính năng ban đầu.

5.3 mô tả các phương pháp để ước tính các độ không đảm bảo của các phần mol đã qua xử lý được tính từ các phần mol thô sử dụng phương thức chuẩn hóa thông thường. Phụ lục A đưa ra phương pháp để sử dụng khi phương thức metan-hiệu số [xem TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), Phụ lục C] được sử dụng.

TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012) khuyến nghị việc sử dụng phương thức bình phương tối thiểu tổng quát (GLS) để tính phần mol đã xử lý. Tuy nhiên, trong một số trường hợp, phương thức thay thế sử dụng bình phương tối thiểu thường có thể chấp nhận được và tính độ không đảm bảo về các phần mol đã xử lý trong tình huống này được mô tả trong Phụ lục C.



Hình 1 – Quy trình xác định phần mol và độ không đảm bảo– Các bước từ 1 đến 5



Hình 2 – Quy trình xác định phần mol và độ không đảm bảo – Các bước từ 6 đến 10

5.3 Bước 9 – Tính độ không đảm bảo của các phần mol

5.3.1 Xác định các công thức được sử dụng

5.3.1.1 Các lưu ý chung

Các công thức được sử dụng trong bước này để tính độ không đảm bảo của các phần mol được nêu trong 5.3.2 và 5.3.3. Các công thức được sử dụng nên được xác định bằng quy trình ba giai đoạn sau được mô tả trong 5.3.1.2 đến 5.3.1.4.

Các điểm dưới đây nên được xem xét khi lựa chọn công thức được sử dụng:

a) Khi sử dụng phương pháp "chuẩn hóa giá trị trung bình" (xem 5.3.2), những phần sau đây được tính toán lần lượt cho từng chất phân tích:

1) đáp ứng máy phân tích đỉnh trung bình từ tất cả các phép phân tích;

2) phần mol thô;

3) phần mol chuẩn hóa.

b) Khi sử dụng phương pháp "chuẩn hóa run-by-run" (xem 5.3.3), những phần sau đây được tính toán lần lượt cho từng chất phân tích:

1) phần mol thô cho từng phép phân tích;

2) phần mol chuẩn hóa cho từng phép phân tích;

3) phần mol chuẩn hóa trung bình.

5.3.1.2 Giai đoạn 1

Tính độ không đảm bảo của phần mol thô đối với các cấu tử được xác định một cách trực tiếp bằng cách sử dụng công thức thích hợp được lựa chọn từ Bảng 1.

Bảng 1 – Lựa chọn công thức để tính độ không đảm bảo của phần mol thô cho các cấu tử được xác định trực tiếp

Phương pháp chuẩn hóa	Công thức		
	Phép phân tích loại 1	Phép phân tích loại 2	
		Các sai số tuyến tính không được hiệu chỉnh	Các sai số tuyến tính được hiệu chỉnh
Giá trị trung bình	Công thức (1)	Công thức (2)	Công thức (3)
Từng bước (run-by-run)	Công thức (12)	Công thức (13)	Công thức (14)

5.3.1.3 Giai đoạn 2

Tính độ không đảm bảo của phần mol thô đối với các cấu tử bổ sung bất kỳ được xác định một cách gián tiếp bằng cách sử dụng công thức thích hợp được lựa chọn từ Bảng 2.

Bảng 2 – Lựa chọn công thức để tính độ không đảm bảo của phần mol thô cho các cấu tử được xác định gián tiếp

Phương pháp chuẩn hóa	Công thức (Phép phân tích loại 1 hoặc loại 2)
Giá trị trung bình	Công thức (4)
Từng bước (run-by-run)	Công thức (15)

5.3.1.4 Giai đoạn 3

Tính độ không đảm bảo của phần mol chuẩn hóa đối với tất cả các cấu tử bằng cách sử dụng công thức thích hợp được lựa chọn từ Bảng 3.

Bảng 3 – Lựa chọn công thức để tính độ không đảm bảo của phần mol chuẩn hóa cho tất cả các cấu tử

Phương pháp chuẩn hóa	Công thức (Phép phân tích loại 1 hoặc loại 2)
Giá trị trung bình	Công thức (5)
Từng bước (run-by-run)	Công thức (16)

5.3.2 Tính độ không đảm bảo của các phần mol cấu tử - Phương pháp chuẩn hóa giá trị trung bình

5.3.2.1 Xem xét chung

Phương pháp chuẩn hóa giá trị trung bình được sử dụng trong 5.3.2.2 đến 5.3.2.4 để tính độ không đảm bảo của các phần mol cấu tử được xác định theo TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), 6.9.2.

5.3.2.2 Độ không đảm bảo của các phần mol thô

Đối với phép phân tích loại 1 theo TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), tính độ không đảm bảo của các phần mol thô sử dụng công thức (1):

$$u^2\left(x_i^*\right)=\sum_{p=0}^{p=3}\sum_{q=0}^{q=3}\left[C_i\left(x_i^*,\overline{b_{p,i}}\right)C_i\left(x_i^*,\overline{b_{q,i}}\right)u\left(\overline{b_{p,i}},\overline{b_{q,i}}\right)\right]+\left[C_i\left(x_i^*,\overline{y_i}\right)\right]^2u^2\left(\overline{y_i}\right) \quad (1)$$

Đối với phép phân tích loại 2 theo TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), tính độ không đảm bảo của các phần mol thô sử dụng công thức (2):

$$u^2\left(x_i^*\right)=\left(x_i^*\right)^2\left\{\left[\frac{u\left(\overline{b_{1,i}}\right)}{\overline{b_{1,i}}}\right]^2+\left[\frac{u\left(\overline{y_i}\right)}{\overline{y_i}}\right]^2\right\} \quad (2)$$

Đối với phép phân tích loại 2 theo TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), nếu giá trị trung bình các phần mol thô được hiệu chỉnh đối với các sai số không tuyến tính liên kết với đáp ứng máy phân tích

mô phỏng [xem TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), 6.9.4], sau đó các số hạng bổ sung trong công thức (2) cho phép tính toán đối với độ không đảm bảo trong số hạng hiệu chỉnh $\delta(x_i^*)$, cho trong công thức (3).

CHÚ THÍCH 1: Phương thức tiệm cận này là tương thích với TCVN 9595:2013 (ISO/IEC Guide 98-3:2008), F.2.4.5.

$$u^2(x_i^*) = (x_i^*)^2 \left\{ \left[\frac{u(\overline{b_{1,j}})}{\overline{b_{1,j}}} \right]^2 + \left[\frac{u(\overline{y_i})}{\overline{y_i}} \right]^2 + \frac{\overline{u^2[\delta(x_i^*)]} + u^2(\overline{\delta_i}) + \overline{\delta_i}^2}{n_l} \right\} \quad (3)$$

Số hạng cuối trong công thức (3), $\overline{\delta_i}^2$, chỉ được có mặt nếu giá trị trung bình các phần mol duy trì không được hiệu chỉnh [xem TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), 6.9.4].

$\overline{u^2[\delta(x_i^*)]}$ là giá trị trung bình phương sai của các số hạng hiệu chỉnh trên toàn dải phân tích của máy phân tích và $u^2(\overline{\delta_i})$ là phương sai của số hạng hiệu chỉnh trung bình.

CHÚ THÍCH 2: Phương thức tiệm cận này là tương thích với ISO/IEC Guide 98-3:2008, F.2.4.5.

Sử dụng công thức (4), tính độ không đảm bảo của các phần mol thô của các cấu tử gián tiếp bất kỳ từ độ không đảm bảo của phần mol thô của cấu tử chuẩn được xác định bằng các công thức (1) đến (3):

$$u^2(x_{ind,i}^*) = (x_{ind,i}^*)^2 \left\{ \left[\frac{u(x_{ref}^*)}{x_{ref}^*} \right]^2 + \left[\frac{u(\overline{y_{ind,i}})}{y_{ind,i}} \right]^2 + \left[\frac{u(\overline{y_{ref}})}{\overline{y_{ref}}} \right]^2 + \frac{\left[\frac{u(K_i)}{K_i} \right]^2}{n_l} \right\} \quad (4)$$

5.3.2.3 Độ không đảm bảo của phần mol chuẩn hóa

Tính độ không đảm bảo của phần mol chuẩn hóa sử dụng công thức (5):

$$u^2(x_i) = \sum_{s=1}^{s=n_l} \left\{ \left[C_i(x_i, x_s^*) \right]^2 u^2(x_s^*) \right\} + \left[C_i(x_i, x_{oc}) \right]^2 u^2(x_{oc}) \quad (5)$$

5.3.2.4 Nạp dữ liệu

a) $u(\overline{y_i})$ được ước tính từ độ lệch chuẩn, s, của đáp ứng n_l với mẫu chưa biết, sử dụng công thức (6):

$$u(\overline{y_i}) = \frac{s(y_{i,l})}{\sqrt{n_l}} \quad (6)$$

Nếu phương pháp vận hành đa năng với cầu nối được sử dụng, ước tính $u(\overline{y_i})$ đối với từng cấu tử thích hợp từ sai số chuẩn của giá trị trung bình của bộ các đáp ứng n_l được dẫn xuất sử dụng TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), công thức (8)

Việc sử dụng giá trị trung bình và sai số chuẩn của giá trị trung bình như các nhà đánh giá thống kê mong đợi được dựa trên cơ sở giả thiết rằng các quan sát về đáp ứng là chưa phù hợp với thời gian.

Việc sử dụng các số lượng rất lớn của các phép đo lặp lại có thể làm cho giả thiết này chưa được khẳng định và do vậy nên tránh (xem ISO/IEC 98-3:2008, 4.2.7).

b) $u(\overline{b_{p,i}}, \overline{b_{q,i}})$ được đánh giá đối với phép phân tích Loại 1 theo TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012) là các giá trị $\frac{u(b_{p,i}, b_{q,i})}{\sqrt{n_l}}$ nhận được trong quá trình xác định hàm phân tích, sử dụng phương pháp bình phương tối thiểu tổng quát (GLS).

Việc sử dụng WMS để chia tỷ lệ đường chuẩn trong quá trình phân tích Loại 1 [xem TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), công thức (5)] có khả năng dẫn đến độ không đảm bảo bổ sung. Cần cẩn thận tính đến điều này.

c) $u^2(\overline{b_{1,i}})$ được đánh giá đối với phép phân tích Loại 2 theo TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012) từ các độ không đảm bảo của các đáp ứng trung bình WMS kết hợp với các độ không đảm bảo của phần mol của WMS, sử dụng công thức (7):

$$u^2(\overline{b_{1,i}}) = \frac{\overline{b_{1,i}}^2 \left\{ \left[\frac{u(\overline{y_{i,wms}})}{y_{i,wms}} \right]^2 + \left[\frac{u(x_{i,wms})}{x_{i,wms}} \right]^2 \right\}}{n_l} \qquad (7)$$

d) Các hệ số độ nhạy cho phần mol thô đối với đáp ứng trung bình mẫu chưa biết $c_i(x_i^*, \overline{y_i})$ được lấy từ TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), công thức (9):

$$c_i(x_i^*, \overline{y_i}) = \frac{\partial x_i^*}{\partial y_i} = \sum \left[p \cdot \overline{b_{p,i}} (\overline{y_i})^{p-1} \right] \qquad (8)$$

e) Các hệ số độ nhạy cho phần mol thô đối với các hệ số của hàm phân tích $c_i(x_i^*, \overline{b_{p,i}})$ được lấy từ TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), công thức (9):

$$c_i(x_i^*, \overline{b_{p,i}}) = \frac{\partial x_i}{\partial \overline{b_{p,i}}} = (\overline{y_i})^p \qquad (9)$$

f) Các hệ số độ nhạy cho các phần mol đối với các phần mol thô được lấy từ TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), công thức (11):

$$c_i(x_i, x_s^*) = \frac{\partial x_i}{\partial x_s^*} = \frac{T - x_i^*}{T^2}(1 - x_{oc}) \qquad \text{(khi i = s)}$$

$$c_i(x_i, x_s^*) = \frac{\partial x_i}{\partial x_s^*} = \frac{-x_i^*}{T^2}(1 - x_{oc}) \qquad \text{(khi i = s)} \qquad (10)$$

trong đó T cũng được gọi là "tổng chưa chuẩn hóa", $\sum_{i=1}^{n_l} x_i^*$.

g) Các hệ số độ nhạy cho các phần mol đối với các phần mol của "các cấu tử khác" được lấy từ TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), công thức (11):

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

h) Các giá trị của $u(K_i)$ đối với các detector ion hóa ngọn lửa (FID) và các detector dẫn nhiệt (TCD) được quy định trong Phụ lục B.

5.3.3 Tính độ không đảm bảo của các phần mol cấu tử - Phương pháp chuẩn hóa từng bước (run-by-run)

5.3.3.1 Xem xét chung

Phương pháp chuẩn hóa run-by-run được sử dụng trong 5.3.3.2 đến 5.3.3.4 để tính độ không đảm bảo của các phần mol cấu tử được xác định theo TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), 6.9.3.

5.3.3.2 Độ không đảm bảo của phần mol thô

Đối với phép phân tích Loại 1 theo TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), tính độ không đảm bảo của các phần mol thô sử dụng công thức (12):

$$u^2(x_{i,j}^*) = \sum_{p=0}^{p=3}\sum_{q=0}^{q=3}\left[C_i(x_{i,j}^*, b_{p,i,j})C_i(x_{i,j}^*, b_{q,j,l})u(b_{p,i,j}, b_{q,j,l})\right] + \left[C_i(x_{i,j}, y_{i,j})\right]^2 u^2(y_{i,j}) \quad (12)$$

Đối với phép phân tích Loại 2 theo TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), tính độ không đảm bảo của các phần mol thô sử dụng công thức (13):

$$u^2(x_{i,j}^*) = (x_{i,j}^*)^2\left\{\left[\frac{u(b_{1,i,j})}{b_{1,i,j}}\right]^2 + \left[\frac{u(y_{i,j})}{y_{i,j}}\right]^2\right\} \quad (13)$$

Như trong 5.3.2.2, đối với các phép phân tích Loại 2 theo TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), nếu các phần mol thô được hiệu chỉnh đối với các sai số không tuyến tính kèm theo đáp ứng máy phân tích mô phỏng [xem TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), 6.9.4], sau đó các số hạng bổ sung được gộp vào trong công thức (13) cho phép đối với độ không đảm bảo của số hạng hiệu chỉnh $\delta(x_i^*)$, nêu trong công thức (14):

$$u^2(x_{i,j}^*) = (x_{i,j}^*)^2\left\{\left[\frac{u(b_{1,i,j})}{b_{1,i,j}}\right]^2 + \left[\frac{u(y_{i,j})}{y_{i,j}}\right]^2 + \overline{u^2\left[\delta(x_i^*)\right]} + u^2(\overline{\delta_i}) + \overline{\delta_i}^2\right\} \quad (14)$$

Số hạng cuối cùng trong công thức (14), $\overline{\delta_i}^2$, chỉ được tính đến nếu các phần mol thô chưa được hiệu chỉnh bên trái [xem TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), 6.9.4].

Sử dụng công thức (15), tính độ không đảm bảo của phần mol thô của các cấu tử gián tiếp bất kỳ từ độ không đảm bảo của phần mol thô của cấu tử chuẩn được xác định sử dụng các công thức (12) đến (14):

$$u^2\left(x^*_{ind,j}\right) = \left(x^*_{ind,i}\right)^2 \left\{ \left[\frac{u\left(x^*_{ref,l}\right)}{x^*_{ref,l}} \right]^2 + \left[\frac{u\left(y_{ind,l}\right)}{y_{ind,l}} \right]^2 + \left[\frac{u\left(y_{ref,l}\right)}{y_{ref,l}} \right]^2 + \left[\frac{u\left(K_i\right)}{K_i} \right]^2 \right\} \quad (15)$$

5.3.3.3 Độ không đảm bảo của phần mol chuẩn hóa

Tính độ không đảm bảo của phần mol chuẩn hóa sử dụng công thức (16):

$$u^2\left(\overline{x_i}\right) = \frac{\sum_{l=1}^{l=n_l} \left[\sum_{s=1}^{s=n_l} \left\{ \left[C_i\left(x_{i,l}, x^*_{s,l}\right) \right]^2 u^2\left(x^*_{s,l}\right) \right\} + \left[C_i\left(x_{i,l}, x_{oc}\right) \right]^2 u^2\left(x_{oc}\right) \right]}{n_l^2} \quad (16)$$

5.3.3.4 Dữ liệu nạp bổ sung

a) $u(y_{i,l})$ được ước tính từ các độ lệch chuẩn, *s*, của các đáp ứng *l* với mẫu. Nếu phương pháp vận hành phức có cầu nối được sử dụng, ước tính $u(y_{i,l})$, đối với từng cấu tử thích hợp, từ độ lệch chuẩn của bộ đáp ứng n_l được lấy từ TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), công thức (12).

b) $u(b_{p,i,l},b_{q,i,l})$ được ước tính cho các phép phân tích Loại 1 theo TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012) như các giá trị của $u(b_{p,i},b_{q,i})$ nhận được trong quá trình xác định hàm phân tích sử dụng phương pháp bình phương tối thiểu tổng quát hóa (GLS).

Việc sử dụng WMS để chia tỷ lệ đường hiệu chuẩn trong quá trình phân tích Loại 1 [xem TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), công thức (5)] chắn chắn dẫn đến độ không đảm bảo bổ sung. Cần thận tính đến điều này.

c) $u^2(b_{1,i,l})$ được ước tính cho các phép phân tích Loại 2 theo TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012) từ các độ không đảm bảo của các đáp ứng trung bình đối với WMS kết hợp với các độ không đảm bảo của các phần mol của WMS, sử dụng công thức (17):

$$u^2\left(b_{1,i,l}\right) = b^2_{1,i,l} \left[\left(\frac{u\left(\overline{y_{i,wms}}\right)}{y_{i,wms}} \right)^2 + \left(\frac{u\left(x_{i,wms}\right)}{x_{i,wms}} \right)^2 \right] \quad (17)$$

d) các hệ số độ nhạy cho phần mol thô đối với đáp ứng mẫu chưa biết $C_i(x^*_{i,l}, y_{i,l})$ được lấy từ TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), công thức (13):

$$C_i\left(x^*_{i,l}, y_{i,l}\right) = \frac{\partial x^*_{i,l}}{\partial y_{i,l}} = \sum_{p=0}^{p=3} \left[p \cdot b_{p,i,l} \left(y_{i,l}\right)^{p-1} \right] \quad (18)$$

e) các hệ số độ nhạy cho phần mol thô đối với các hệ số của hàm phân tích $C_i(x^*_{i,l}, b_{p,i,l})$ được lấy từ TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), công thức (13):

$$C_i\left(x^*_{i,l}, b_{p,i,l}\right) = \frac{\partial x^*_{i,l}}{\partial b_{p,i,l}} = \left(y_{i,l}\right)^p \quad (19)$$

f) các hệ số độ nhạy cho phần mol đối với phần mol thô được lấy từ TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), công thức (11):

$$C_i\left(x_{i,l}, x^{\bullet}_{s,l}\right) = \frac{\partial x_{i,l}}{\partial x_{s,l}} = \frac{T_i - x^{\bullet}_{i,l}}{T_l^2}\left(1 - x_{oc}\right) \qquad \text{(khi i = s)}$$

$$C_i\left(x_{i,l}, x^{\bullet}_{s,l}\right) = \frac{\partial x_{i,l}}{\partial x_{s,l}} = \frac{-x^{\bullet}_{i,l}}{T_l^2}\left(1 - x_{oc}\right) \qquad \text{(khi i} \neq \text{s)} \qquad (20)$$

g) Các hệ số độ nhạy cho các phần mol đối với các phần mol của "các cấu tử khác" [xem TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), 3.4] được lấy từ TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), công thức (15):

$$C_i\left(x_{i,l}, x_{oc}\right) = \frac{\partial x_{i,l}}{\partial x_{oc}} = -\frac{x^{\bullet}_{i,l}}{T_l} \qquad (21)$$

5.4 Bước 10 – Tính độ không đảm bảo mở rộng của các phần mol

Tính độ không đảm bảo mở rộng, $U(x_i)$, của các cấu tử đã chuẩn hóa bằng cách nhân $u(x_i)$ với một hệ số bao quát thích hợp sử dụng công thức (22):

$$U(x_i) = k \times u(x_i) \qquad (22)$$

CHÚ THÍCH: Thường sử dụng hệ số bao quát k = 2, miễn là độ tin cậy xấp xỉ 95 %.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Tính các độ không đảm bảo cấu tử đã xử lý đối với phương thức chênh lệch metan

A.1 Xem xét chung

Phụ lục này mô tả quy trình tính toán các độ không đảm bảo của các phần mol cấu tử đã xử lý được xác định sử dụng phương thức chênh lệch metan mô tả trong TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), Phụ lục C.

A.2 Tính độ không đảm bảo cấu tử chênh lệch metan

Đối với tất cả các cấu tử bao gồm metan, độ không đảm bảo tiêu chuẩn của phần mol x'_i được tính theo công thức (A.1):

$$u\left(x_i^{'}\right)=\sqrt{s^2\left(x_i^{'}\right)+u_{cal}^2\left(x_i^{'}\right)} \qquad (A.1)$$

trong đó

$s(x'_i)$ là độ lệch chuẩn của các phần mol (metan-chênh lệch) đã xử lý lặp lại tại mức x'_i;

$u_{cal}(x'_i)$ là độ không đảm bảo hiệu chuẩn tại mức x'_i.

Đối với các cấu tử khác với metan, độ không đảm bảo hiệu chuẩn $u_{cal}(x'_i)$ được xác định theo TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), 6.5 (bước 4; xem Hình 1).

Đối với metan, độ không đảm bảo hiệu chuẩn được tính theo công thức (A.2):

$$u_{cal}\left(x_1^{*}\right)=\sqrt{\sum_{i=2}^{n_i}u_{cal}^2\left(x_i^{'}\right)} \qquad (A.2)$$

Công thức (A.1) áp dụng đối với phần mol nhận được từ phép phân tích đơn. Nếu các phần mol là các giá trị trung bình của các phép phân tích lặp lại n_i, độ không đảm bảo tiêu chuẩn được nêu bởi công thức (A.3):

$$u\left(x_i^{'}\right)=\sqrt{\frac{s^2\left(x_i^{'}\right)}{n_i}+u_{cal}^2\left(x_i^{'}\right)} \qquad (A.3)$$

Phụ lục B

(Quy định)

Độ không đảm bảo của các hệ số đáp ứng tương đối

B.1 Độ không đảm bảo của các hệ số đáp ứng tương đối cho detector ion hóa ngọn lửa (FID)

Các độ không đảm bảo tiêu chuẩn tương đối của các hệ số đáp ứng tương đối, như được tính cho một FID và được nêu trong TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), Bảng D.1, phải được lấy bằng 2 %[2]. Các số thay thế có thể sử dụng được nếu được xác định bằng các quy trình thực nghiệm hợp lệ.

CHÚ THÍCH: Phương pháp xác định các hệ số đáp ứng tương đối cho FID được nêu trong Điều D.1 của TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012).

B.2 Độ không đảm bảo của các hệ số đáp ứng tương đối cho detector dẫn nhiệt (TCD)

Các độ không đảm bảo tiêu chuẩn tương đối của các hệ số đáp ứng tương đối, như được tính cho TCD và được nêu trong TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), Bảng D.2, phải được lấy bằng 10 %[2]. Các con số thay thế có thể sử dụng được nếu được xác định bằng các quy trình thực nghiệm hợp lệ.

CHÚ THÍCH: Phương pháp xác định các hệ số đáp ứng tương đối cho TCD được nêu trong Điều D.2 của TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012).

Phụ lục C

(Tham khảo)

Cách tính khác đối với độ không đảm bảo của giá trị chưa biết

Phụ lục này đưa ra quy trình khác[3] đối với phương thức bình phương tối thiểu tổng quát (xem TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), 6.5.5). Phương thức được mô tả trong phụ lục này có lợi ích là quy trình ngắn gọn hơn để tính toán. Để duy trì tính đơn giản của phương thức thay thế này, nó chỉ có thể được áp dụng khi phép phân tích và các hàm hiệu chuẩn có thể tính gần đúng ở dạng bậc một.

Xem xét bộ dữ liệu các điểm (x_i, y_i) tạo thành đường hiệu chuẩn bậc một trong đó x_i là phần mol của từng tiêu chuẩn và đáp ứng thiết bị y_i. Công thức cho hàm hiệu chuẩn bậc một được trình bày trong công thức (C.1):

$$Y_i = \beta x_i + \alpha \qquad \text{(C.1)}$$

Trong đó α và β tương ứng là phần chắn và gradien của đường. Trong trường hợp này, phần chắn và gradient là tương quan với nhau cao.

Phương thức thay thế này giảm dữ liệu đối với bộ các điểm được biểu thị đối với phần trọng tâm ($\bar{x}, \bar{y}$), trong đó $\bar{x}$ và $\bar{y}$ là những giá trị trung bình của x và y.

Đường hiệu chuẩn có thể được biểu thị như đã nêu trong công thức (C.2):

$$\left(y_i - \bar{y}\right) = \gamma\left(x_i - \bar{x}\right) \qquad \text{(C.2)}$$

trong đó γ là gradien của hàm hiệu chuẩn.

xem xét phép đo của một chuẩn "chưa biết" sinh ra một đáp ứng thiết bị của Y. Phần mol của chuẩn chưa biết ($\tilde{x}$) có thể được biểu thị là hàm tuyến tính bậc một được nêu trong công thức (C.3):

$$\tilde{x} = \frac{\left(Y - \bar{y}\right)}{\gamma} + \bar{x} \qquad \text{(C.3)}$$

CHÚ THÍCH: Các thông số của hàm phân tích trong TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), công thức (2), b_0 và b_1, liên quan đến các thông số trong công thức (C.3) bởi $b_0 = \bar{x} - \bar{y} / \gamma$ và $b_1 = 1/\gamma$.

Các hiệp phương sai $\text{cov}(\bar{x}, \bar{y})$ và $\text{cov}(\gamma, \bar{x})$ đều bằng zero. Theo ISO/IEC Guide 98-3, độ không đảm bảo của phần mol đã cho trong công thức (C.3) được tính toán sử dụng công thức (C.4):

$$u(\tilde{x})^2 = u\left(\bar{x}\right)^2 + \frac{1}{\gamma^2}\left[\left(\tilde{x} - \bar{x}\right)^2 u(\gamma)^2 + u(Y)^2 + u\left(\bar{y}\right)^2\right] \qquad \text{(C.4)}$$

Phần mol $\bar{x}$ được xác định như đã nêu trong công thức (C.5):

$$\bar{x} = \frac{1}{n_j}\sum_i x_i \qquad (C.5)$$

trong đó n_j là số lượng các chuẩn được đo.

Nếu độ không đảm bảo $u(x_i)$ là không tương quan, sai số tiêu chuẩn của giá trị trung bình ước tính được cho trong công thức (C.6):

$$u\left(\bar{x}\right)^2 = \frac{1}{n_j^2}\sum_i u\left(x_i\right)^2 \qquad (C.6)$$

Khi tất cả các độ không đảm bảo bằng với $u(x)$, điều này đơn giản hóa công thức (C.7):

$$u\left(\bar{x}\right)^2 = \frac{u(x)^2}{n_j} \qquad (C.7)$$

Cách biểu thị tương tự có thể được phát sinh đối với $u\left(\bar{y}\right)$ và $u(Y)$, như được nêu tương ứng trong các công thức (C.8) và (C.9):

$$u\left(\bar{y}\right)^2 = \frac{u(y)^2}{n_l} \qquad (C.8)$$

$$u(Y)^2 = \frac{u(y)^2}{n_l} \qquad (C.9)$$

Trong đó n_l là số lượng của các phép đo của từng chuẩn.

Kết hợp các công thức (C.7), (C.8) và (C.9) vào (C.4) cho công thức (C.10):

$$u\left(x\right)^2 = \frac{u(x)^2}{n_j} + \frac{u(y)^2}{\gamma^2}\left[\frac{1}{n_j} + \frac{1}{n_l}\right] + \frac{u(\gamma)^2}{\gamma^2}\left(x - \bar{x}\right)^2 \qquad (C.10)$$

Công thức này có thể được sử dụng để đánh giá độ không đảm bảo của giá trị đã tính được của chuẩn chưa biết từ sự hiểu biết về độ không đảm bảo của các chuẩn [u(x)], độ không đảm bảo của phép phân tích [u(y)] và độ không đảm bảo của gradien của đường hiệu chuẩn [u(γ)]. Điều này có thể được tính từ sự phù hợp bình phương tối thiểu thông thường của dữ liệu phân tích mà chúng tuân theo mối quan hệ được đưa ra công thức (C.2)

Thư mục tài liệu tham khảo

[1] VARGHA, G., MILTON, M., COX, M và KAMVISSIS, *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] TONG, H.Y. va KARASEK, F.W., *Flame ionisation detector response factors for compound classes in quantitative analysis of complex organic mixtures, Anal. Chem., 1984, 56, 2124-2128 (Hệ số đáp ứng detector ion hóa ngọn lửa đối với các loại hỗn hợp trong phân tích định lượng các hỗn hợp hữu cơ phức)*

[3] DRAPER, N.R., va SMITH, H., *Applied regression analysis, 3rd edition, Wiley, New York, 1998 (Phân tích hồi quy)*

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

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

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

[7] ISO/IEC Guide 99:2007, *International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM) [Từ vựng đo lường quốc tế – Các khái niệm cơ bản và chung và thuật ngữ liên quan] (VIM)]*

[8] 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)*

[9] 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*

[10] 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*

[11] 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*

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