

INSO
9103-1
1st.Edition
2015



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران



استاندارد ملی ایران
۹۱۰۳-۱
چاپ اول
۱۳۹۴

Iranian National Standardization Organization

گاز طبیعی - اندازه‌گیری ترکیبات و عدم
قطعیت مربوطه به وسیله کروماتوگرافی
گازی - قسمت ۱:
آبین کار کلی و تعیین ترکیب

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

ICS: 75.060

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسه‌ی استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه‌ی استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

نام مؤسسه‌ی استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است. تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با صالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیر دولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون‌های فنی مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادها در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه-بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرگانی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمونگاه‌ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسائل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاهای کالیبراسیون (واسنجی) وسائل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبهای و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2 - International Electrotechnical Commission

3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

گاز طبیعی- اندازه‌گیری ترکیبات و عدم قطعیت مربوطه بهوسیله کروماتوگرافی گازی -
قسمت اول: آبین کار کلی و تعیین ترکیب

سمت و / یا نمایندگی

هیأت علمی پژوهشگاه صنعت نفت -
پژوهشکده گاز
رئیس:
بزرگزاده، حمیدرضا
(دکتری شیمی فیزیک)

دبیر:

هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی
شهرکرد
نجات دهکردی، مریم
(دکتری شیمی فیزیک)

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

مدرس دانشگاه پیام نور
اسدی‌پور، میثم
(دکتری ریاضی)

مسئول پروژه پژوهشگاه صنعت نفت-
پژوهشکده گاز
ذکردنی، سید مجید
(لیسانس شیمی)

شرکت ملی گاز ایران
صادقت کردار، شهرزاد
(لیسانس شیمی)

رئیس اداره مهندسی فرآیند و کنترل
تولید پتروشیمی مارون
رستمی، سیاوش
(فوق لیسانس مهندسی شیمی)

هیأت علمی پژوهشگاه صنعت نفت
پژوهشکده گاز
عباس قربانی، مریم
(دکتری شیمی تجزیه)

مسئول کنترل کیفیت کارخانه سیمان
فارسی‌نژاد، رویا
(لیسانس شیمی)

میرممتوز، الهام
(دکتری شیمی تجربی)

کارشناس اداره کل استاندارد و
تحقیقات صنعتی شهرکرد

نبی اللهی، حسین
(لیسانس شیمی)

مدیر عامل شرکت نگین روغن

یوسفی، ابراهیم
(لیسانس شیمی)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
ز	پیش گفتار
ح	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۱	۳ اصطلاحات و تعاریف
۴	۴ نمادها
۸	۵ اصول آنالیز
۹	۶ روش اجرایی تجزیه‌ای
۲۵	۷ نمودار کنترل
۲۵	۸ گزارش آزمون
۲۹	پیوست الف اطلاعاتی - محدوده‌های کاربردی مقایسه‌ای و اختصاصات روش‌های تجزیه‌ای توصیف شده در ISO 6974-3 ISO 6974-6 تا
۳۱	پیوست ب (اطلاعاتی) - روش جایگزین برای حدواسط و نرمالیزاسیون
۳۷	پیوست پ (اطلاعاتی) - روش تفاضل از متن
۳۸	پیوست ت (الزامی) - فاکتورهای پاسخ نسبی
۴۰	پیوست ث (الزامی) - آزمون برای داده‌های خارج از رده
۴۱	پیوست ج (الزامی) - تصحیح فشار در حین کالیبراسیون و آنالیز نمونه
۴۳	پیوست چ (اطلاعاتی) - نرمافزار مناسب برای آنالیز رگرسیون حداقل مربعات عمومی
۴۵	پیوست ح (اطلاعاتی) - استفاده از نمودارهای کنترلی
۴۷	پیوست خ (اطلاعاتی) - کتابنامه

پیش گفتار

استاندارد " گاز طبیعی- اندازه‌گیری ترکیبات و عدم قطعیت مربوطه بهوسیله کروماتوگرافی گازی - قسمت اول: آیین کار کلی و تعیین ترکیب " که پیش نویس آن در کمیسیون های مربوط توسط سازمان ملی استاندارد ایران تهیه و تدوین شده در سی و سومین اجلاس کمیته ملی استاندارد صنایع نفت و پلیمر مورخ ۱۳۹۴/۱/۲۶ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در موقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدید نظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

استاندارد ملی ایران شماره ۹۱۰۲-۱: سال ۱۳۸۶ (گاز طبیعی - اندازه‌گیری ترکیبات با عدم قطعیت مشخص بهوسیله کروماتوگرافی گازی- قسمت اول: دستورالعمل‌هایی برای آنالیز تیلور) باطل و این استاندارد جایگزین آن می‌شود.

منبع و مأخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است :

ISO 6974-1:2012, Natural gas-Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography- Part 1: General guidelines and calculation of composition.

مقدمه

این استاندارد روش‌هایی برای آنالیز گاز طبیعی و روش‌هایی برای محاسبه کسرهای مولی اجزاء و تعیین عدم قطعیت آن‌ها ارائه می‌دهد. این استاندارد برای اندازه‌گیری H_2 , O_2 , He , N_2 ، CO_2 و هیدروکربن‌ها، به صورت C ‌های منفرد و یا گروهی یعنی هیدروکربن‌هایی با بیش از پنج کربن C_5 ، (که به صورت C_{6+} تعیین می‌شوند) در نظر گرفته می‌شود. این روش برای محدوده‌ای از کاربردهای انتهایی شامل کالیبراسیون مخلوط گازها و فراهم کردن ترکیب گاز طبیعی و عدم قطعیت داده‌ای که در محاسبه ارزش گرمایی و خواص فیزیکی افزودنی‌های گاز استفاده می‌شود، مناسب است. جزئیات موارد فوق و کاربردهای دیگر در استانداردهای ISO 6974-3 و قسمت‌های بعدی این استاندارد فراهم می‌شود.

این استاندارد دستورالعمل‌هایی مناسب، برای آنالیز کروماتوگرافی گازی، گاز طبیعی و روش‌های فرآیند داده‌ها با هدف تعیین کسرهای مولی جزئی را ارائه می‌دهد.

استاندارد ملی ایران به شماره ۹۱۰۳-۲ مراحل مورد نیاز برای محاسبه عدم قطعیت کسر مولی هر جزء را شرح می‌دهد. استاندارد ملی ایران به شماره ۹۱۰۳-۳ و قسمت‌های بعدی این استاندارد روش‌های کروماتوگرافی گازی مختلف را شرح می‌دهد. این روش‌ها برای عملیات روزانه آزمایشگاه و سایر قسمت‌های عملیاتی ۱ به کار برده می‌شود. در این استاندارد پیوست الف، مشخصات روش‌های آنالیز ذکر شده در استاندارد ملی ایران به شماره ۹۱۰۳-۳ و قسمت‌های دیگر را مقایسه می‌کند.

در صورتی که تنها کسرهای مولی جزئی لازم است، روش آنالیز کروماتوگرافی گازی این استاندارد، به همراه استاندارد ملی ایران به شماره ۹۱۰۳-۳ و قسمت‌هایی بعدی این استاندارد استفاده می‌شود. در مواردی که کسرهای مولی جزئی و عدم قطعیت‌های مربوطه لازم هستند، این استاندارد و استاندارد ملی ایران به شماره ۹۱۰۳-۲ به همراه آنالیز روش کروماتوگرافی گازی استفاده می‌شود.

این استاندارد همه مراحل ضروری برای نصب و انجام آنالیز، شامل شرح ساختار آنالیز، تعریف محدوده کاری و روش آنالیز را بیان می‌کند. زمانی که محدوده کاری اجزاء تعیین شده باشد، ارزیابی برای تعیین اجزاء به صورت زیر در نظر گرفته می‌شوند:

- اجزاء اصلی یا گروهی از اجزاء که باید با استفاده از اندازه‌گیری مستقیم آنالیز شوند (اجزاء اندازه‌گیری شده به طور مستقیم)،

- اجزاء یا گروهی از اجزاء که باید با استفاده از اندازه‌گیری غیرمستقیم آنالیز می‌شوند توسط مرجع استاندارد در مخلوط گاز کالیبراسیون (اندازه‌گیری اجزاء به طور غیرمستقیم)، یا
- اجزائی که اندازه‌گیری نمی‌شوند و کسر مولی آن‌ها را می‌توان ثابت فرض کرد (اجزاء اندازه‌گیری نشده)

سه روش در این قسمت از استاندارد شامل عملیات منفرد، عملیات چندگانه با حدوات ۱ و عملیات چندگانه بدون حدوات ارائه شده است. آخرین روش مورد خاص روش عملیات منفرد است.

این قسمت از استاندارد روش نرمالیزاسیون متداول برای محاسبه کسرهای مولی پردازش شده از کسرهای مولی خام (به بند ۵-۵ رجوع شود) را شرح می‌دهد. زمانی که نرمالیزاسیون متداول برای روش‌های عملیات چندگانه بدون استفاده از روش‌های حدوات، عدم قطعیت‌های کسرهای مولی محاسبه شده ثابت خواهد بود. اگر ارزیابی دقیق‌تر عدم قطعیت لازم باشد، یک روش جایگزین برای نرمالیزاسیون، استفاده از روش حداقل مربعات تعیین یافته (GLS)^۲، است؛ که در پیوست ب شرح داده شده است و در صورتی استفاده می‌شود که عدم قطعیت‌های محاسبه‌ای، مطابق با استاندارد ملی

۲-۹۰۳ باشد. بعلاوه روش‌های جایگزین برای محاسبه کسرهای مولی پردازش شده، شامل تفاضل از متان (پیوست پ) و داده‌های هماهنگ (بند ۸ پیوست خ) در دسترس هستند.

2- bridge
1- generalized least squares

گاز طبیعی - اندازه‌گیری ترکیبات و عدم قطعیت مربوطه بهوسیله کروماتوگرافی گازی - قسمت اول: آیین کار کلی و تعیین ترکیب

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، ارائه روش‌هایی برای محاسبه کسرهای مولی جزئی و تعیین الزامات فرآیند داده برای تعیین کسرهای مولی جزئی است. این استاندارد برای روش‌های عملیات تکی و چندتایی و نیز کالیبراسیون چند نقطه‌ای یا ارزیابی کارایی آنالایزر پس از کالیبراسیون تک نقطه‌ای است. این استاندارد روش‌های اجرایی برای محاسبه کسرهای مولی (نرمالیزه شده) خام، و پردازش شده و عدم قطعیت‌های مربوط به آن‌ها را برای تمام اجزاء ارائه می‌دهد. روش‌های اجرایی داده شده در این استاندارد برای بررسی داده‌های حاصل از آنالیزهای منفرد یا آنالیزهای تکراری نمونه گاز طبیعی کاربرد دارد.

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدید نظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدید نظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است.

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

2-1 ISO/IEC Guide 98-3, Uncertainty of measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)

2-2 ISO 6143, Gas analysis- Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures

2-3 ISO 10723, Natural gas - Performance evaluation for on-line analytical systems

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد اصطلاحات و/یا واژه‌ها با تعاریف زیر به کار می‌روند:

1-۳

پاسخ
y
Response

سیگنال خروجی سیستم اندازه‌گیری از جزئی که به صورت سطح پیک یا ارتفاع پیک اندازه‌گیری شده است و به صورت عدد نمایان می‌شود.

۲-۳

جزء مرجع

Refrence component

جزء موجود در مخلوط گازی مرجع گواهی شده (CRM^۱) که برای کالیبره کردن پاسخ آنالایزر به سایر اجزاء که در مخلوط گازی مرجع حضور ندارند، استفاده می‌شود (به بند ۱۰-۳ رجوع شود).

یادآوری- برای مثال اگر مخلوط مرجع حاوی نرمال بوتان و هیدروکربن‌های سنگین تر نباشد، آن‌گاه نرمال بوتان می‌تواند در مخلوط مرجع به عنوان مرجع برای تعیین پنتان‌ها و اجزاء سنگین‌تر در نمونه مورد استفاده قرار گیرد. توصیه می‌شود جزء مرجع به طور معمول دارای تابع پاسخی به شکل یک چند جمله‌ای درجه اول با عرض از مبدا صفر باشد، یعنی خط مستقیمی که از مبدا می‌گذرد.

۳-۳

فاکتور پاسخ نسبی

K

نسبت مقدار مولی جزء Z به مقدار مول جزء مرجع به نحوی که آشکارساز پاسخ یکسانی بدهد.

یادآوری ۱- فاکتورهای پاسخ نسبی برای آشکارسازهای یونیزاسیون شعله (FID)^۲ به صورت نسبت تعداد کربن جزء مرجع به تعداد کربن جزء نمونه محاسبه می‌شود (به پیوست ت-۱ رجوع شود).

یادآوری ۲- فاکتورهای پاسخ نسبی برای آشکارسازهای هدایت گرمایی (TCD)^۳ به طور تجربی تعیین می‌شود (به پیوست ت-۲ رجوع شود).

۴-۳

سایر اجزاء

اجزایی در نمونه گازی که با آنالیز مطابق با استاندارد ISO ۶۹۷۴ ا اندازه‌گیری نمی‌شوند یا می‌توان آن‌ها را به صورت کسر مولی ثابت محسوب کرد.

۵-۳

group component

اجزاء گروهی

اجزایی با کسر مولی خیلی پایین هستند که اندازه‌گیری آن‌ها به صورت منفرد مشکل است یا زمان بیش از حد لازم دارند و به صورت گروهی اندازه‌گیری می‌شوند.

یادآوری- این کار با روش‌های کروماتوگرافی خاصی مانند شستشوی برگشتی یا با به‌کارگیری بررسی داده‌ها، مانند محاسبه مجموع اجزاء متوالی به گونه‌ای که آن‌ها به صورت یک جزء تنها در نظر گرفته شوند، قابل انجام می‌باشد.

1- Certified reference gas mixture

2- Flame ionization Detector

3- Termal conductivity Detector

۶-۳

uncertainty (of measurements)

عدم قطعیت (اندازه‌گیری)

پارامتری مربوط به نتایج اندازه‌گیری، که پراکندگی مقادیری را که می‌توان به طور منطقی به اندازه‌گیری نسبت داد، را مشخص می‌کند.

یادآوری ۱- پارامتری که ممکن است به عنوان مثال انحراف استاندارد (یا ضریبی از آن)، یا نصف پهنهای محدوده دارای سطح اطمینان ذکر شده باشد.

یادآوری ۲- عدم قطعیت اندازه‌گیری به طور معمول شامل اجزاء زیادی می‌شود. برخی از این اجزاء ممکن است بر اساس توزیع آماری یک سری از نتایج اندازه‌گیری ارزیابی شوند و با انحراف استاندارد تجربی مشخص می‌شوند. اجزاء دیگر که می‌توان آن‌ها را بر اساس انحراف استاندارد نیز مشخص نمود از توزیع‌های احتمال فرضی بر اساس تجربه یا اطلاعات دیگر ارزیابی می‌شوند.

یادآوری ۳- دریافت شده است که نتیجه اندازه‌گیری، بهترین تخمین برای مقدار اندازه‌گیری است و عدم قطعیت تمام اجزاء شامل اثرات سیستماتیک، مانند نرماییزه کردن و استانداردهای مرجع در پراکندگی سهم دارند.

[ISO/IEC Guide 98-3:2008, 2.2.3]

۷-۳

standard uncertainty

عدم قطعیت استاندارد

عدم قطعیت نتیجه یک اندازه‌گیری که به صورت انحراف استاندارد بیان می‌شود.

[ISO/IEC Guide 98-3:2008, 2.2.1]

۸-۳

combined standard uncertainty

عدم قطعیت استاندارد ترکیبی

عدم قطعیت استاندارد نتیجه یک اندازه‌گیری زمانی که نتیجه از مقادیر تعداد دیگری از اندازه‌گیری‌ها به دست آید و برابر با ریشه مربع مثبت مجموع جملات، جملاتی که واریانس یا کوواریانس این مقادیر با احتمال وزنی این جملات و چگونگی تغییرات نتیجه اندازه‌گیری مطابق با تغییرات در این مقادیر می‌باشد.

[ISO/IEC Guide 98-3:2008, 2.2.4]

۹-۳

expanded uncertainty

عدم قطعیت گسترده

مقداری تعریف کننده محدوده برای نتیجه یک اندازه‌گیری که ممکن است در بردارنده کسر بزرگی از توزیع مقادیری باشد که به طور منطقی به اندازه‌گیری نسبت داده می‌شوند.

یادآوری ۱- این کسر ممکن است به عنوان احتمال پوشش یا سطح اطمینان محدوده در نظر گرفته شود.

یادآوری ۲- مربوط کردن یک سطح اطمینان مشخص به محدوده تعریف شده توسط عدم قطعیت بسط یافته، به فرض‌های صریح یا التزامی با در نظر گرفتن توزیع احتمال مشخص توسط نتیجه اندازه‌گیری و عدم قطعیت استاندارد مربوط به آن نیاز دارد. سطح اطمینانی که ممکن است به این محدوده نسبت داده شود را می‌توان تا حدی که چنین فرض‌هایی تصدیق شوند، را مشخص کرد.

یادآوری ۳- عدم قطعیت بسط یافته، در نظریه INC-1 بند ۹ پیوست خ، پارagraf ۵ عدم قطعیت کلی نامیده می‌شود.

[ISO/IEC Guide 98-3:2008, 2.2.5]

۱۰-۳

Certified reference gas mixture

مخلوط گازی مرجع گواهی شده (CRM)

مخلوط گاز مرجع که از نظر مقیاس با روش اجرایی معتبر برای یک یا چند خاصیت معین، مشخص شده باشد، با یک گواهی که مقدار خاصیت مشخص، عدم قطعیت مربوط به آن و عبارت قابلیت ردیابی^۱ مقیاس اندازه‌گیری را فراهم می‌کند، همراه است.

یادآوری ۱- تعریف فوق بر اساس تعریف مواد مرجع گواهی شده در استاندارد بند ۳ کتابنامه است. مواد مرجع گواهی شده یک اصطلاح عمومی است و مخلوط گاز مرجع گواهی شده برای این اصطلاح مناسب‌تر است.

یادآوری ۲- مفهوم ارزش شامل نسبت‌های کیفی مانند ماهیت یا ترتیب است. عدم قطعیت‌ها برای چنین نسبت‌هایی ممکن است به صورت احتمالات توصیف شوند.

یادآوری ۳- روش‌های اجرایی معتبر از نظر مقیاس برای تولید و تأیید مواد مرجع (مانند مخلوط‌های گاز مرجع گواهی شده) در استانداردهای بند ۱۰ و ۱۱ پیوست خ ذکر شده است.

یادآوری ۴- در استاندارد بند ۱۲ کتابنامه راهنمایی در مورد مطالب درج شده در گواهی‌نامه‌ها ارائه شده است.

۱۱-۳

Working measurements standard

مخلوط‌های گازی استاندارد^۲

WMS

مخلوط‌های استانداردی که برای کالیبره کردن یا تأیید ابزار اندازه‌گیری یا سیستم اندازه‌گیری به طور منظم استفاده می‌شوند (مطابق استاندارد بند ۱۳ کتابنامه).

یادآوری- در این استاندارد، یک استاندارد اندازه‌گیری کاری، CRM ای است که برای انجام کالیبراسیون منظم یا بررسی تضمین کیفیت استفاده می‌شود (به بند ۷-۶ رجوع شود).

۱۲-۳

اندازه‌گیری مستقیم

اندازه‌گیری مستقیم

اندازه‌گیری که توسط آن مقدار یک جزء منفرد یا گروهی از اجزاء یا هر دو توسط مقایسه با اجزاء مشابه در مخلوط مرجع گازی(s) CRM تعیین می‌شود.

۱۳-۳

Indirect measurement

اندازه‌گیری غیر مستقیم

اندازه‌گیری که توسط آن مقدار اجزاء منفرد یا گروهی اجزاء یا هر دو که در مخلوط گاز مرجع وجود ندارند با استفاده از فاکتورهای پاسخ نسبی به جزء مرجع، در مخلوط گاز مرجع تعیین می‌شوند.

۱۴-۳

repeatability (of results of measurements)

تکرارپذیری (نتایج اندازه‌گیری)

نzedیکی توافق بین نتایج اندازه‌گیری‌های پی‌درپی از یک آزمایش که تحت شرایط یکسان انجام می‌شود.

یادآوری ۱- این شرایط، شرایط تکرارپذیری نامیده می‌شوند.

1- traceability

1- Working measurements standard

یادآوری ۲- شرایط تکرارپذیری شامل موارد زیر می‌باشد:

- روش اجرایی اندازه‌گیری یکسان
- ناظر یکسان
- ابزار اندازه‌گیری یکسان، مورد استفاده تحت شرایط یکسان است
- موقعیت یکسان
- تکرار در فاصله زمانی کوتاه

یادآوری ۳- ممکن است تکرارپذیری از نظر کیفی برحسب مشخصات پراکندگی نتایج توصیف شود.

[ISO/IEC Guide 98-3:2008, 2.2.5]

۱۵-۳

working range

محدوده کاری

محدوده کسر مولی مشخص شده، برای روش‌های بیان شده در این استاندارد است.

۱۶-۳

raw mole fraction

کسر مولی خام

x^*

کسر مولی هر جزء قبل از اعمال پردازش برای تصحیح جمع کسرهای مولی به مقدار واحد است.

یادآوری - فرآیند تصحیح جمع کسرهای مولی به مقدار واحد نرمالیزه کردن است یا به طور غیر معمول، تفاصل از متان.

۱۷-۳

processed mole fraction

کسر مولی فرآیند شده

کسر مولی هر جزء بعد از اعمال پردازش برای تصحیح جمع کسرهای مولی به مقدار واحد می‌باشد.

یادآوری - فرآیند تصحیح جمع کسرهای مولی به مقدار واحد نرمالیزه کردن است یا به طور غیر معمول، تفاصل از متان.

۱۸-۳

bridge component

جزء حدواست

جزء انتخاب شده برای تعیین ترکیب نتایج برای اجزاء اندازه‌گیری شده توسط عملیات تجزیه‌ای متفاوت، است.

یادآوری - عملیات متفاوت ممکن است انجام دو یا چند تزریق نمونه و استفاده از دو یا چند آشکارساز مختلف یا هر دو باشد.

۱۹-۳

conventional normalization

نرمالیزاسیون متداول

نرمالیزاسیونی که به وسیله آن مجموع کسرهای مولی خام با اعمال ضریب تناسب یکسانی به تمام اجزاء اندازه‌گیری شده به مقدار واحد تصحیح می‌شود.

یادآوری - توصیف کامل نرمالیزاسیون متداول در بند ۵-۵ ارائه شده است.

۲۰-۳

نرمالیزاسیون میانگین

روش نرمالیزاسیونی که بهوسیله آن نتایج آنالیزهای تکرار شده برای هر جزء، میانگین گرفته می‌شود و سپس این مقادیر میانگین نرمالیزه می‌شوند.
یادآوری- محاسبات داده‌ها با استفاده از این روش در بند ۶-۹-۲ توصیف شده است.

۲۱-۳

run by run normalization

نرمالیزاسیون اجرا به اجرا^۱

روش نرمالیزاسیونی که بهوسیله آن هر آنالیز تکراری به طور مستقل نرمالیزه می‌شود و سپس متوسط این مقادیر نرمالیزه شده محاسبه می‌شود.
یادآوری- عملیات روی این داده‌ها با استفاده از این روش در بند ۶-۹-۳ توصیف شده است.

۴ نمادها

۱-۴ نمادها

a_z	ضرایب تابع رگرسیون ($Z = 0, 1, 2$ or 3)
A	ماتریس میانی حاصل از \sum و B (به پیوست ب رجوع شود).
b_z	پارامترهای تابع رگرسیون ($Z = 0, 1, 2$ or 3)
b'_z	پارامترهای تابع رگرسیون تصحیح شده بعد از کالیبراسیون منظم (آنالیزهای نوع ۱)
\bar{b}_z	پارامترهای میانگین تابع رگرسیون (در روش نرمالیزاسیون میانگین)
B	ماتریس حاوی شرایط (به پیوست ب رجوع شود)
D	ماتریس میانی (به پیوست ب رجوع شود)
H	ماتریس میانی ساخته شده از Y ، D ، \sum (به پیوست ب رجوع شود)
k	فاکتور پوشش
K	فاکتور پاسخ نسبی با توجه به جزء مرجع
n_{bc}	تعداد کل اجزای حدواسط
$n_{du,bc}$	تعداد کل اندازگیری‌های دوگانه تمام اجزای حدواسط ($\sum_{i=1}^{n_{bc}} [n_{du(bc_i)} - 1]$) (به پیوست ب رجوع شود)
$n_{du(\dots)}$	تعداد کل اندازه‌گیری‌های دوگانه (جزء حدواسط در پرانتر) (به پیوست ب رجوع شود)
n_i	تعداد کل اجزاء (مستقیم و غیرمستقیم، به استثنای سایر اجزاء)
n_l	تعداد کل تزریق‌ها (و بنابراین تعداد کل پاسخ‌ها)
p	فشار
P	پارامتر (به پیوست ح رجوع شود)

s	انحراف استاندارد
T	جمع کسرهای مولی خام تمام اجزاء
u (...)	عدم قطعیت استاندارد (مقدار درون پرانتز)
U (...)	عدم قطعیت بسط یافته (مقدار درون پرانتز)
x	کسر مولی نرمالیزه شده (به پیوست پ رجوع شود)
x^*	کسر مولی خام
x'	کسر مولی محاسبه شده با استفاده از روش تفاضل از متان
x^+	کسر مولی حدواسط خام (به پیوست ب رجوع شود)
\hat{x}	کسر مولی تصحیح شده (که تابعی از پاسخ منحنی کالیبراسیون است)
y	پاسخ دستگاهی جزء مورد آنالیز
\bar{y}	پاسخ دستگاهی میانگین (در روش "نرمالیزاسیون میانگین")
\hat{y}	پاسخ تصحیح شده دستگاهی که (تابعی از پاسخ منحنی کالیبراسیون است)
Y	ماتریس ایجاد شده برای کسرهای مولی خام تمام آنالیزها (به پیوست ب رجوع شود)
Z	ماتریس حاوی نتایج محاسبه شده (کسرهای حدواسط، نرمالیزه شده یا کسرهای مولی نرمالیزه شده و حدواسط) (به پیوست ب رجوع شود)
$\bar{\delta}$	میانگین توزیع خطاهای غیرخطی
μ	میانگین (به پیوست ح رجوع شود)
Γ	(مطابقت با خط برازش) ^۱
Σ	ماتریس واریانس- کواریانس داده‌های ورودی (به پیوست ب رجوع شود)
ω	کل تعداد دوره‌ها (به پیوست ح رجوع شود)

۲-۴ زیرنویس‌ها

bc	جزء حدواسط (که تعداد اجزاء حدواسط برابر n_{bc} است)
br	حدواسط
$Cert$	گواهی شده (توسط گواهی‌نامه CRM ارائه می‌شود)
$Corr$	تصحیح شده (با اعمال فاکتور تصحیح)
d_1, d_2	آشکارسازها (که d_1, d_2 دو آشکار ساز مستقل هستند)
i	جزء
ind	اجزاء یا گروه اجزاء که باید توسط اندازه‌گیری غیرمستقیم آنالیز شوند.
inj	(فشار اتمسفر در زمان) تزریق (به پیوست ج رجوع شود)
j	استاندارد گاز/مخلوط
l	تزریق

1- goodness-of-fit

	نرم‌الیزاسیون	<i>norm</i>
<i>o</i>	(پاسخ) اصلی در زمان کالیبراسیون اولیه یا ارزیابی کارایی	
<i>oc</i>	اجزاء دیگر	
<i>ref</i>	مرجع (جزء یا فشار)	
<i>wms</i>	استاندارد اندازه‌گیری کاری	
<i>e</i>	دوره (به پیوست ح رجوع شود) (کل تعداد دوره‌ها برابر θ)	

۵ اصول آنالیز

۱-۵ ملاحظات کلی

تمام اجزاء با معنی یا گروه اجزاء‌یی که در نمونه گازی باید تعیین شوند، به وسیله کروماتوگرافی گازی (GC)^۱ به طور فیزیکی جدا می‌شوند و از طریق مقایسه با داده‌های کالیبراسیون به دست آمده تحت شرایط یکسان اندازه‌گیری می‌شوند. بنابراین اجزای درون گاز(های) کالیبراسیون و درون نمونه گاز باید توسط همان سیستم اندازه‌گیری و تحت شرایط یکسان آنالیز شوند.

آنالیز کمی گاز طبیعی را می‌توان به صورت عملیات منفرد یا از طریق عملیات چندگانه (که ممکن است همراه با اجزاء حدواسط باشد) انجام داد. آنالایزر می‌تواند در یک یا دو حالت مطابق با مشخصات اولیه و کالیبراسیون مورد استفاده عمل کند. اختلافاتی نیز با توجه به اینکه آیا همه اجزاء کالیبره می‌شوند، یا بعضی به طور غیر مستقیم با استفاده از فاکتور پاسخ نسبی اندازه‌گیری می‌شوند، وجود دارد. همان طور که جمع کسرهای مولی جزئی فرآیند شده باید معادل یک باشد، نرم‌الیزاسیون به منظور دستیابی به این شرط انجام می‌شود.

سه روش ممکن عملیات در بند ۲-۵ توصیف می‌شود.

یادآوری - استفاده از روش‌های عملیات منفرد یا چندگانه (همراه با حدواسط یا بدون آن) به طور اجتناب ناپذیری سبب عدم قطعیت‌های متفاوت از کسرهای مولی محاسبه شده، خواهد شد. اگر عدم قطعیت‌ها مورد توجه باشند به کاربر توصیه می‌شود روشی را در نظر بگیرد که برای کاربرد آن‌ها مناسب‌ترین روش باشد.

۲-۵ روش انجام عملیات

۱-۲-۵ روش‌های عملیات منفرد

در روش‌های عملیات منفرد تمام گونه‌های اندازه‌گیری شده با استفاده از یک تزریق نمونه واحد و یک آشکار ساز تعیین می‌شوند. یک مورد خاص از روش عملیات منفرد، یک روش عملیات چندگانه بدون حدواسط است همان طور که در بند ۳-۲-۵ توصیف شده است.

۲-۲-۵ روش‌های عملیات چندگانه با حدواسط

روش‌های عملیات چندگانه برای تعیین گروه‌های اجزاء بر اساس استفاده از سیستم‌های مختلف (برای مثال بیش از یک تزریق یا بیش از یک آشکار ساز یا هر دو) می‌باشند.

یک مشخصه مهم که روش‌های عملیات چندگانه با حدواسط را از روش‌های عملیات منفرد متمایز می‌کند، این حقیقت است که ممکن است مقدار نمونه و یا حساسیت آشکارساز بین گروه‌های اجزاء تغییر کند. برای روش‌های عملیات چندگانه با حدواسط، نتایج اجزاء در گروه‌های مختلف با استفاده از جزئی که در هر تزریق یا / آشکارساز (جزء حدواسط) اندازه‌گیری می‌شود، به دست می‌آید. نسبت پاسخ‌های جزء حدواسط با هر آنالیز اندازه‌گیری می‌شود و مقادیر پاسخ از یک سیستم تنظیم می‌شود تا نسبت آنها معادل مقدار به دست آمده در زمان کالیبراسیون شود. در این روش، تغییرات در پاسخ با زمان به تعداد محدود می‌شود تا بین گروه‌های مختلف یکنواخت شود و نرمالیزاسیون به همان طریقی که برای روش عملیات منفرد به کار می‌رود، انجام شود.

جزء حدواسط انتخاب شده بین قسمت‌های مختلف آنالیز باید دارای مشخصات زیر باشد:

- با دقت مناسبی در هر بخش آنالیز اندازه‌گیری شود، دقت کمتر در دو اندازه‌گیری مناسب بودن حدواسط انتخاب شده را کنترل می‌کند;
- بدون تداخل با دیگر اجزاء به گونه‌ای که انتظار می‌رود یا به دست آمده (به عنوان مثال اکسیژن هوا) در هر قسمت آنالیز اندازه‌گیری می‌شود;
- پاسخ آن در هر قسمت آنالیز در محدوده کاری مورد انتظار، به اولین خطی که از مبدا می‌گذرد، نزدیک باشد.

در پیوست ب روشنی دیگر برای حدواسط با استفاده از ضرایب لاغرانژ شرح داده شده است. این روش ممکن است در موقعي که امکان تطابق با الزامات بالا برای حدواسط وجود ندارد، استفاده شود و در صورت امکان کاربر تائید کند که تطابق با پیوست ب نتایج قابل قبول ارائه می‌دهد.

۳-۲-۵ روش‌های عملیات چندگانه بدون حدواسط

روش‌های عملیات چندگانه بدون حدواسط برای تعیین گروه‌های اجزاء، بر اساس استفاده از سیستم‌های مختلف می‌باشند (به عنوان مثال بیش از یک تزریق یا بیش از یک آشکارساز یا هر دو) و در جاهایی که اجزاء حدواسط مناسب در دسترس نیستند و از آنجایی که روش‌های عملیات چندگانه بدون حدواسط مورد ویژه هستند، در قسمت باقی‌مانده این استاندارد با داده‌های این روش‌ها همانند روش‌های عملیات منفرد رفتار می‌شوند.

سیستم‌هایی که به طور منظم به صورت روش‌های عملیات چندگانه بدون حدواسط عمل می‌کنند، شامل سیستم‌های کروماتوگرافی گاز (میکرو)، سریع هستند.

استفاده از نرمالیزاسیون متداول در روش عملیات چندگانه بدون حدواسط احتمالاً سبب ایجاد نتایج عدم قطعیت‌های پایسته در کسرهای مولی محاسبه شده می‌شود. بنابراین توصیه می‌شود کاربر به طور دقیق در نظر بگیرد که آیا استفاده از روش عملیات چندگانه بدون حدواسط، آنالیزی مناسب با هدف ایجاد خواهد کرد.

۳-۵ شیوه عملیات

با توجه به طبیعت مشخصات اولیه و کالیبراسیون آنالایزر، دو روش مختلف عملیات قابل تشخیص هستند. نوع اول: آنالیز توابع پاسخ را به وسیله کالیبراسیون چند نقطه ای با استفاده از CRMs ها تعیین می کند که با آنالیز رگرسیون همراه هستند. سپس این توابع پاسخ برای محاسبه کسرهای مولی جزئی در نمونه های آنالیز شده، برحسب این کالیبراسیون استفاده می شوند. آنالیزهای نوع اول شامل خطاهای غیر خطی نیست (به بند ۴-۹-۶ رجوع شود).

نوع دوم: در این آنالیز فرض می شود که یکتابع پاسخ و آنالیز نمونه بعدی در برابر کالیبراسیون های منظم با استفاده از WMS منفرد انجام می شود. به دلیل اینکه تابع پاسخ فرض شده با تابع صحیح متفاوت است آنالیزهای نوع ۲ می توانند دارای خطاهای غیر خطی باشند که باید به وسیله ارزیابی کارایی چند نقطه ای مطابق استاندارد بند ۳-۲ بررسی شوند (به بند ۴-۹-۶ رجوع شود).

۴-۴ اجزاء اندازه گیری شده غیرمستقیم و مستقیم

جزء اندازه گیری شده مستقیم، جزئی است که اندازه گیری می شود و به عنوان جزء گواهی شده در CRM وجود دارد به طوری که مستقیما از داده کالیبراسیون برای آن جزء تعیین می شود.

جزء اندازه گیری شده غیرمستقیم جزئی است که اندازه گیری می شود اما به عنوان جزء گواهی شده در CRM وجود ندارد و به طور غیرمستقیم با استفاده از فاکتور پاسخ نسبی تعیین می شود. کسر مولی این اجزاء با مقایسه مساحت پیک جزء اندازه گیری شده به طور غیر مستقیم با جزء گواهی شده و با اعمال یک فاکتور پاسخ نسبی مناسب تعیین می شود (به پیوست ت رجوع شود). استفاده از فاکتور پاسخ نسبی (که دارای عدم قطعیت ذاتی است) عدم قطعیت کسر مولی تعیین شده را افزایش می دهد.

۵-۵ نرمالیزاسیون

نرمالیزاسیون روشی برای پردازش کسرهای مولی خام است که در آن جمع کسرهای مولی با اعمال ضریب نسبت یکسان به تمام اجزاء تعیین شده به مقدار واحد تصحیح می شود. این روش بهترین تطبیق برای اندازه گیری گاز طبیعی است که در آن عدم قطعیت های حاکم به مقدار زیادی برای تمام اجزاء به هم مرتبط می شوند، زیرا نتیجه اثراتی هستند که همه اجزاء تحت تاثیر قرار می دهند (مانند تغییر در فشار محیطی و دریفت آشکارساز).

برای مخلوطی با n_i جزء، به استثنای اجزاء دیگر، کسر مولی نرمالیزه شده جزء i با استفاده از معادله یک محاسبه می شود.

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

یادآوری - در پیوست ب یک روش جایگزین برای حدواتسط و نرمالیزاسیون شرح داده شده است.

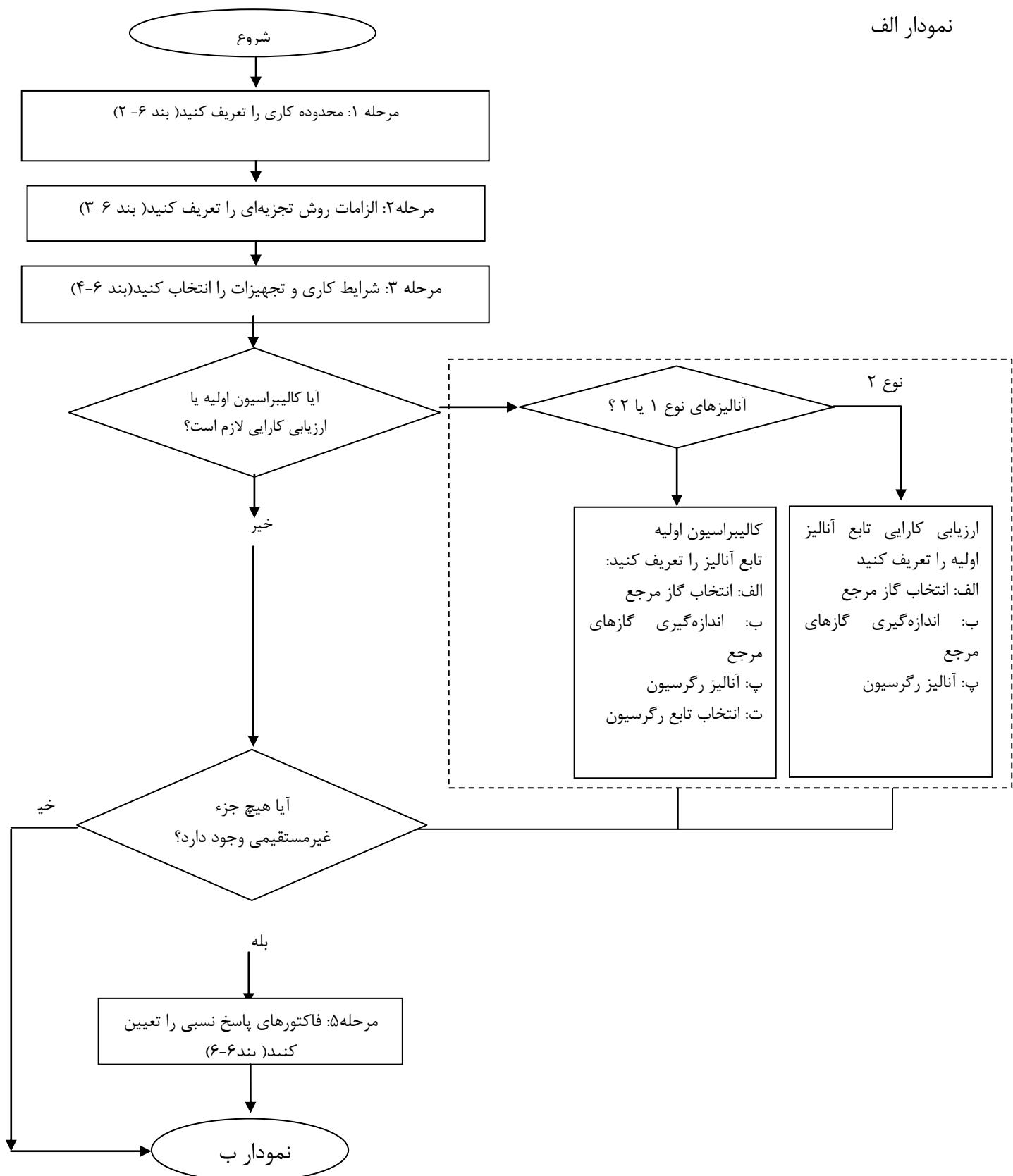
۶ روش اجرایی تجزیه‌ای^۱

۱-۶ ملاحظات کلی

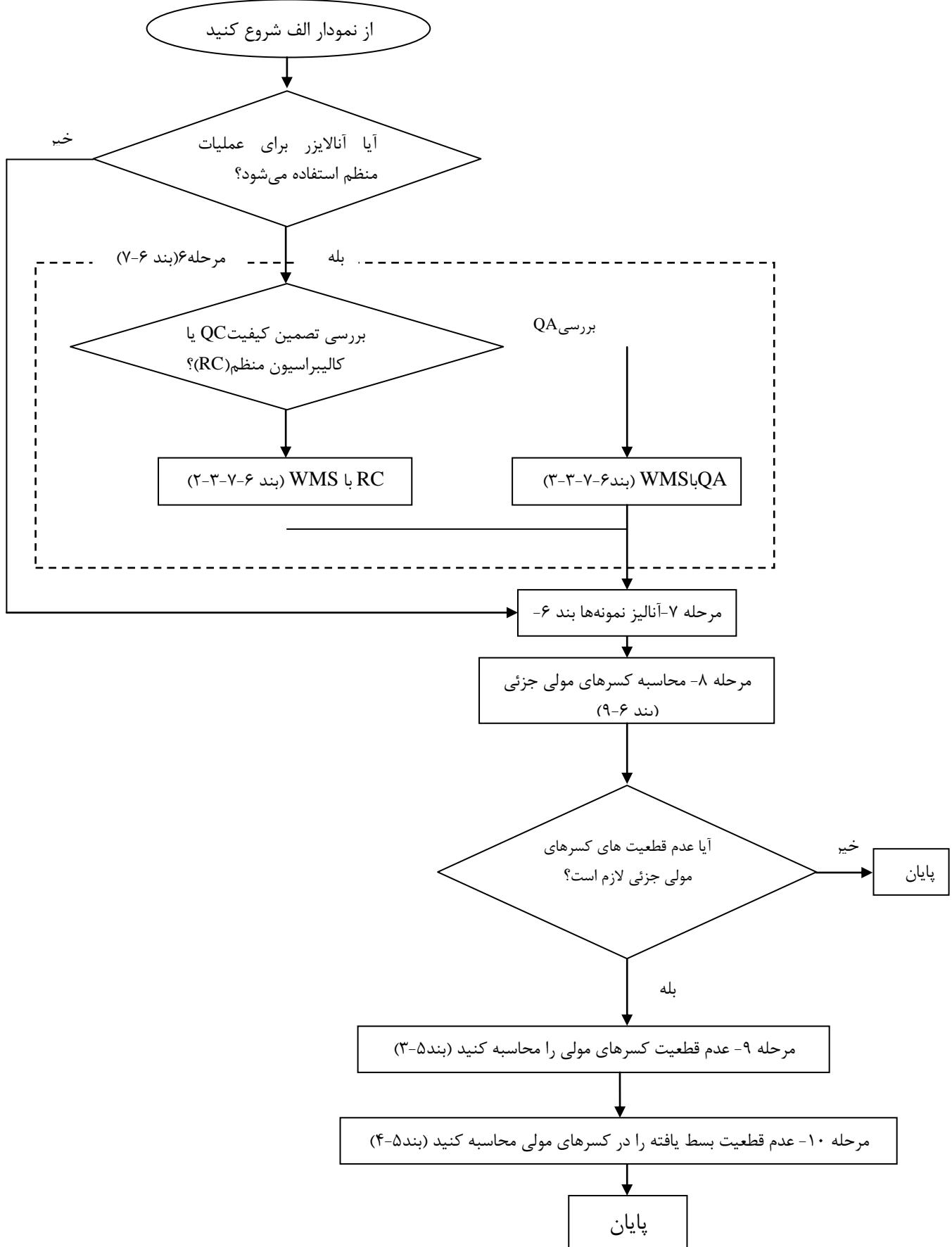
فرآیند نصب کروماتوگراف گازی برای آنالیز گاز طبیعی شامل مراحل متوالی است که در بندهای ۲-۶ تا ۹-۶ با انتخاب موارد مناسب در مرحله ۴ (بند ۵-۶) قبل از آنکه بتوان آنالایزر را در عملیات قرار داده، ارائه شده است. در مرحله ۴، فرآیند نصب برای کالیبراسیون چند نقطه‌ای اولیه (آنالایزرهاي نوع ۱) فراهم می‌شود که خروجی کالیبراسیون برای آنالیز بعدی استفاده می‌شود و برای ارزیابی کارایی نیز (آنالیزهاي نوع ۲) که باید موضوع کالیبراسیون تک نقطه‌ای در کاربردهای عادی باشد و در آن داده‌های حاصل از ارزیابی برای محاسبه ترکیب شیمیایی لازم هستند. ممکن است لازم باشد که کالیبراسیون اولیه و ارزیابی مراحل عملیاتی بعدی تکرار شوند، برای مثال زمانی که تغییر معنی‌داری در ترکیب گازی که باید آنالیز شود، وجود داشته باشد به طوری که ترکیب گاز در خارج از محدوده‌ای قرار گیرد که در آن آنالایزر کالیبره و ارزیابی می‌شود.

روش اجرایی کامل برای تعیین کسر مولی هر جزء در مخلوط گاز طبیعی (و عدم قطعیت مربوط در استاندارد بند ۵ کتابنامه رجوع شود) در نمودارهای شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است.

نمودار الف



شکل ۱- روش اجرایی برای تعیین کسرمولی و عدم قطعیت مطابق با استاندارد ملی شماره ۹۱۰۳-۲، مراحل ۱ تا ۵.



شکل ۲ - روش اجرایی برای تعیین کسرمولی و عدم قطعیت مطابق با استاندارد ملی ۹۱۰۳-۲، مراحل ۶ تا ۱۰

۲-۶ مرحله ۱- تعیین محدوده کاری

۱-۶ محدوده کاری را برای آنالیز مشخص کنید، در این محدوده حداقل و حداکثر کسرهای مولی برای تمام اجزائی که باید آنالیز شوند و کسرهای مولی تخمین زده شده اجزایی که آنالیز نمی‌شوند، وجود دارد.

محدوده کاری باید بر اساس تغییرات احتمالی در ترکیب گازی که باید آنالیز شود و الزامات کاربردی باشد.

۲-۶ تغییرات احتمالی در ترکیب گاز از موارد زیر می‌تواند ایجاد شود:

- با ارزیابی سابقه داده‌هایی که در دسترس هستند;

- با انجام آنالیزهای گسترده تعدادی از نمونه‌های نماینده گازی که باید آنالیز شود، در نظر گرفتن،

تغییرات ممکن در عملیات گاز در جریان بالادست و فرآیند کردن آن یا؛

- با رجوع به ویژگی فرآورده تأمین شده یا تحویل شده که توسط کاربر شبکه فراهم شده است.

۳-۶ سپس محدوده کاری باید با توجه به تغییرات احتمالی در ترکیب گازی که باید آنالیز شود، تعیین گردد که برای هر جزء موارد زیر اعمال می‌شود:

- حد پایین محدوده کاری از کمترین کسر مولی مورد انتظار بیشتر نیست.

- حد بالای محدوده کاری از بیشترین کسر مولی مورد انتظار بیشتر است.

۴-۶ کسرهای مولی سایر اجزائی که اندازه‌گیری نمی‌شوند را می‌توان از طریق داده‌های سوابق بایگانی یا آنالیزهای گسترده تر تخمین زد.

۳-۶ مرحله ۲- تعیین الزامات روش تجزیه ای

الزامات روش تجزیه ای را با تعریف موارد زیر طرح ریزی کنید.

- اجزایی که به طور مستقیم باید اندازه‌گیری شوند و (در صورت نیاز) عدم قطعیت‌ها، هم با اجزاء

منفرد و هم با محدوده‌های کسرهای مولی؛

- اجزایی که باید به طور غیرمستقیم اندازه‌گیری شوند و (در صورت نیاز) عدم قطعیت‌ها، هم اجزاء

منفرد و هم محدوده‌های کسرهای مولی؛

- اجزایی که باید به صورت گروهی اندازه‌گیری شوند و (در صورت نیاز) عدم قطعیت‌ها؛

- اجزائی که نباید اندازه‌گیری شوند اما برای کسرهای مولی آن‌ها باید یک مقدار ثابت استفاده شود.

- آیا اجزاء حدواسط برای روش‌های عملیات چندگانه استفاده شوند (در این صورت انتخاب اجزایی که

باید به عنوان اجزاء حدواسط استفاده شوند)؛

- آیا شستشوی برگشتی^۱ انجام می‌شود و یا خیر؛

- هر جزء تداخل کننده.

یادآوری - عدم قطعیت‌های نوعی در نتیجه آنالیز در آزمایشگاه‌های مختلف و سیستم‌های اندازه‌گیری مستقیم در استاندارد ملی ۹۱۰۳-۳ و قسمت‌های بعدی این استاندارد ذکر شده‌اند.

۶-۴ مرحله ۳- انتخاب تجهیزات و شرایط کاری

تجهیزات و شرایط کاری مورد نیاز را انتخاب کنید. در استاندارد ملی ۹۱۰۳-۳ و قسمت‌های بعدی این استاندارد روش‌های آنالیزی که باید در ارتباط با این استاندارد استفاده شوند، شرح داده شده است. می‌توان به جای استاندارد ملی ۹۱۰۳-۳ و قسمت‌های بعدی این استاندارد از روش‌های دیگر استفاده کرد در صورتی که به طور صحیح مستند شوند.

روش حمل و تزریق نمونه را انتخاب کنید:

- نمونه گاز طبیعی درون سیلندری است که به شیر نمونه‌برداری گاز کروماتوگراف وصل می‌شود؛ یا
- گاز طبیعی به طور پیوسته از یک خط نمونه‌برداری شده و درون شیر نمونه‌برداری گاز کروماتوگراف که برای تزریق نمونه معرف به کروماتوگراف استفاده می‌شود، جریان می‌یابد.

جزئیات نمونه‌برداری در استاندارد ملی ۹۱۰۰ بیان شده است.

یادآوری - در مواقعي که فشار نمونه افت پیدا می‌کند، توجه ویژه باید معطوف شود که از تراکم اجزاء سنگین‌تر اجتناب شود. برای اطلاعات مفصل در مورد حمل گازهای کالیبراسیون مخلوط‌های گازی به استاندارد ملی ۱۸۲۶۵ رجوع کنید.

اگر کالیبراسیون اولیه یا ارزیابی کارایی لازم نباشد و آنالایزر برای عملیات روزانه استفاده می‌شود، جهت بررسی تعیین کیفیت QA یا کالیبراسیون منظم اقدام شود. (مرحله ۶ در بند ۷-۶ را ملاحظه کنید) اگر کالیبراسیون اولیه یا ارزیابی کارایی لازم نباشد، و اگر آنالایزر تنها برای آنالیزهای منفرد استفاده خواهد شد، برای آنالیز مخلوط‌های نامعین اقدام کنید. (مرحله ۷ در بند ۶-۶ را ملاحظه کنید)

۶-۵ مرحله ۴- مشخصات پاسخ (کالیبراسیون اولیه یا ارزیابی کارایی)

۶-۵-۱ ملاحظات کلی

برای آنالیزهای نوع ۱، تعیین مشخصات پاسخ، شکل کالیبراسیون اولیه‌ای را می‌گیرد که در آن ضرایب تابع آنالیز، $b_{z,i}$ برای هر جزء تعیین می‌شود. به دلیل اینکه تابع آنالیز به طور صریح تعیین می‌شود، هیچ خطای غیر خطی رخ نمی‌دهد. برای عملیات روزانه، ضرایب تابع آنالیز متعاقباً توسط ضرب در فاکتور مقیاس، تصحیح می‌شوند (به مرحله ۶ از بند ۷-۶ رجوع کنید).

برای آنالیزهای نوع ۲ فرض می‌شود تعیین تابع آنالیز آنالایزر مرتبه اول با عرض از مبداء صفر باشد. (یعنی b_3, b_2, b_0 صفر هستند)، این تابع آنالیز فرضی به طور تناوبی با آنالیزهای WMS تجدید می‌شود (به مرحله ۶ در بند ۷-۶ رجوع کنید). فرض پاسخ مرتبه اول با شیب صفر برای تابع آنالیز می‌تواند منجر به خطاهای غیر خطی شود و هدف از ارزیابی کارایی، تخمین بزرگی اندازه به منظور ارزیابی تناسب با هدف در این مورد است و در صورت لزوم برای تصحیح کسرهای مولی محاسبه شده می‌باشد (به بند ۶-۶-۴-۹ رجوع شود). اگر عدم قطعیت کسرهای مولی با استفاده از استاندارد ISO 6974-2 محاسبه شود، در این صورت ممکن است خطاهای غیر خطی در عدم قطعیت ظاهر شوند.

۶-۵-۲ فاصله زمانی^۱

- توصیه می‌شود کالیبراسیون اولیه یا ارزیابی کارایی در موقعیت‌های زیر انجام شود:
- بلاfacسله همراه با نصب اولیه سیستم توسط تأمین کننده،
 - بلاfacسله همراه با برگشت به فعالیت بعد از جایگزینی بخش عمدی سیستم به عنوان مثال شیر تزریق، ستون یا آشکارساز؛
 - بلاfacسله با برگشت به فعالیت مجدد بعد از رد شدن در بررسی تضمین کیفیت سیستم (به مرحله ۶ بند ۷-۶ رجوع کنید)؛
 - در فواصلی که اثبات شده برای این کاربرد مناسب هستند به عنوان مثال تا ۱۲ ماه.

۶-۵-۳ گازهای مرجع انتخابی

- تعداد مناسبی از CRMs‌ها باید برای تعیین تابع رگرسیون انتخاب شوند. این انتخاب به سابقه و دانش در مورد سیستم GC مد نظر بستگی دارد:
- در مواردی که هیچ کالیبراسیون اولیه انجام نمی‌شود، یا پاسخ چند جمله‌ای با روش اجرایی معادل برقرار نمی‌شود، پس توصیه می‌شود حداقل هفت CRMs انتخاب شود تا منحنی‌های رگرسیونی که ماهیت مرتبه ۳ دارند، ایجاد شوند.
 - در مواردی که کالیبراسیون اولیه (یا روش اجرایی مشابه) نشان داده که می‌توان منحنی‌های رگرسیون را توسط توابع چند جمله‌ای مرتبه اول یا دوم مدل‌سازی کرد و سپس تعداد مناسبی از CRMs‌ها برای کالیبراسیون اولیه بعدی انتخاب شوند.

در صورتی که هیچ جزئی پاسخ بیش از چند جمله‌ای مرتبه اول نشان ندهد، "تعداد مناسب" CRMs را می‌توان ۳ در نظر گرفته شود. در صورتی که هیچ جزئی پاسخ بیش از چند جمله‌ای مرتبه دوم نشان ندهد این تعداد را می‌توان ۵ در نظر گرفت.

های مناسب برای محدوده کاری هر جزء را انتخاب کنید (به گونه‌ای که در بند ۶-۲ تعیین شده است). این کار با استفاده از مخلوط‌های چند جزئی امکان‌پذیر است که هر کدام شامل کسرهای مولی مختلف از تمام اجزاء مستقیم است. CRM‌های انتخاب شده ممکن است مخلوط‌های دوتایی یا چند جزئی با عدم قطعیت مناسب باشند و همیشه برای این هدف مناسب باشند (به استاندارد بند ۲-۶ ISO 61432 و بند ۹ کتابنامه ISO 6142 رجوع کنید). به عبارتی عدم قطعیت هر جزء باید به اندازه‌ای کوچک باشد تا عدم قطعیت نهایی کوچک قابل قبولی بعد از انتشار کامل خطا حاصل شود.

یادآوری - ساختن یک مخلوط گازی با هر جزئی خواه آن جزء در حداقل مقدار نیاز باشد، امکان‌پذیر نیست. بنابراین بیشتر CRM‌های چند جزئی دارای ترکیبی متفاوت با ترکیب واقعی گاز طبیعی خواهد بود. این مخلوط‌ها در حین ذخیره و استفاده پایدار خواهند بود و مشکلی ایجاد نخواهند کرد.

معمولاً^۱ توسط عدم قطعیت‌های بسط یافته محاسبه شده با فاکتور پوشش، k ، فراهم می‌شوند که معمولاً^۲ k برابر ۲ است. بنابراین توصیه می‌شود در صورت عدم ذکر مقدار دیگری عدد ۲ به صورت قراردادی برای فاکتور پوشش انتخاب شود.

۶-۵-۴ گازهای مرجع اندازه‌گیری

هر CRM را آنالیز کنید. پیشنهاد می‌شود که حداقل ۱۰ آنالیز برای هر گاز مرجع انجام شود تا اطمینان حاصل شود که داده پاسخ میانگین و عدم قطعیت استاندارد برای متناسب بودن با هدف با دقت مناسب تعیین شده‌اند.

یادآوری - عدم قطعیت‌های ارجاع شده در این زیربند در این استاندارد استفاده نمی‌شود، اما برای تعیین عدم قطعیت‌های کسرهای مولی باید از استاندارد ملی ۹۱۰۳-۲ استفاده شود.

با توجه به تعداد اندازه‌گیری‌های مکرر، "عدم قطعیت برای عدم قطعیت" هر مقدار میانگین (برای مثال انحراف استاندارد نسبی از انحراف استاندارد مقدار میانگین) به طور شگفت‌انگیزی می‌تواند بزرگ باشد: برای ۱۰ اندازه‌گیری ۲۴ درصد است (به استاندارد ISO /IEC guide 98-3:2008, E.4.3.3:2008 رجوع شود). بنابراین توصیه نمی‌شود که تعداد اندازه‌گیری‌های مکرر کمتری، در زمان تعیین انحراف استاندارد مقدار میانگین استفاده شود.

پاسخ‌های منفرد برای هر جزء در هر استاندارد را برای هر تکرار جدول‌بندی کنید. داده‌های خارج از محدوده^۱ را می‌توان با استفاده از آزمون مناسب خارج از محدوده‌ها مورد بررسی قرار داد (به پیوست ث رجوع شود). اگر داده خارج از رده وجود داشته باشد، توصیه می‌شود داده‌ها مجدداً بررسی شوند، و تنها در صورت وجود دلایل فنی داده‌ها رد شوند.

۶-۵-۵ آنالیز رگرسیون

۶-۵-۵-۱ مقدمه‌ای بر آنالیز رگرسیون

اکیداً توصیه می‌شود که آنالیز GLS انجام شود در آنالیز GLS که مطابق بند ۲-۲ است باید عدم قطعیت‌های داده ورودی تعیین شوند و اهمیت رگرسیون در تعیین این عدم قطعیت‌ها لحاظ شود. مقدار هر کسر مولی جزئی به همراه عدم قطعیت آن محاسبه می‌شود. اگر از استاندارد ملی ۹۱۰۳-۲ متنابه^۲ برای تعیین عدم قطعیت کسرهای مولی استفاده شود، در این صورت باید GLS به کار رود.

برای مواردی که عدم قطعیت‌های کسرهای مولی جزئی (و مطابقت با استاندارد ملی ۹۱۰۳-۲) لازم نباشد، هم آنالیز GLS با عدم قطعیت‌های ورودی صفر (یا مقدار کوچک قابل صرف نظر) و یا آنالیز حداقل مربعات معمولی (OLS)^۳ ممکن است، استفاده شوند. اگرچه حتی وقتی که عدم قطعیت‌های کسرهای مولی اجزاء لازم نباشند، توصیه می‌شود که GLS با عدم قطعیت‌های ورودی معین در هر زمان ممکن استفاده شود. در این صورت قابل اطمینان‌ترین کسرهای مولی جزئی به دست می‌آیند.

1- outlier

1- ordinary least square

۶-۵-۶ آنالیز حداقل مربعات تعمیم یافته

تابع آنالیز (کالیبراسیون اولیه) در معادله ۲ بیان می‌شود.

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

تابع کالیبراسیون (ارزیابی کارایی) با معادله ۳ نشان داده شده است.

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

ضرایب تابع آنالیز یا تابع کالیبراسیون با استفاده از آنالیز رگرسیون داده‌های ورودی زیر محاسبه می‌شوند:

- محتويات CRM (بر حسب کسرهای مولی گواهی شده بیان می‌شوند)، x_{cert} ؛

- عدم قطعیت‌های استاندارد محتويات CRM، $U(x_{cert,i})$ (در صورتی که عدم قطعیت‌ها مطابق با

استاندارد ISO 6974-2 محاسبه شوند، لازم است)؛

- پاسخ‌های میانگین به محتويات CRM، $\bar{y}_{cert,i}$ ؛

- عدم قطعیت‌های استاندارد پاسخ‌های میانگین ($\bar{y}_{cert,i}$) محاسبه شده به عنوان خطای استاندارد

میانگین دسته‌ای از پاسخ‌های به‌دست آمده (زمانی لازم است که عدم قطعیت‌ها مطابق با استاندارد

ISO 6974-2 محاسبه شوند).

در صورت لزوم تصحیح فشار اتمسفر باید پاسخ‌ها را با اعمال فاکتور مناسب تصحیح فشار قبل از آنالیز رگرسیون تصحیح کرد. در پیوست ج نحوه تصحیح فشار اتمسفر ارائه شده است.

اگر روش عملیات چندگانه با ماده حدواسط (بند ۲-۵) استفاده شود، پاسخ میانگین برای محتويات آنالیت برای هر جزء مناسب همان‌طور محاسبه می‌شود که میانگین پاسخ‌های حاصل از آشکارساز دوم یا بعدی ضرب در نسبت پاسخ حاصل از جزء حدواسط با اولین آشکارساز، به پاسخ بدست آمده توسط آشکارساز دوم یا بعدی طوری باشد که در معادله ۴ بیان شده است:

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

در صورت لزوم، عدم قطعیت‌های استاندارد پاسخ‌های میانگین استخراج شده با استفاده از معادله ۴ به صورت خطای استاندارد میانگین داده‌های استخراج شده محاسبه می‌شوند.

سپس پارامترهای تابع رگرسیون با آنالیز رگرسیون محاسبه می‌شوند. با توجه به دلایل توصیف شده در بند ۶-۵-۱، اکیداً توصیه می‌شود که GLS استفاده شود. نرمافزار مناسب برای انجام چنین آنالیزی در پیوست ج توصیف شده است.

در تعداد محدودی از شرایط ویژه، سطوح قابل قبول عدم قطعیت ممکن است نسبتاً بزرگ باشد. در این موارد می‌توان عدم قطعیت اجزاء خام را با استفاده از روش OLS ارزیابی کرد. عدم قطعیت حاصل از آنالیز رگرسیون باید مطابق با استاندارد بند ۲-۱ باشد. چنین روشی که متکی بر دانستن عدم قطعیت‌های ذاتی در CRM‌ها است، آنالیز و شبیه منحنی کالیبراسیون در پیوست ج شرح داده شده است.

در مواردی که عدم قطعیت‌های کسرهای مولی اجزاء (و بنابراین مطابقت با استاندارد ملی ۹۱۰۳-۲) لازم نمی‌باشند، ممکن است آنالیز GLS با عدم قطعیت‌های ورودی صفر (یا مقدار کوچک قابل اغماض) یا آنالیز

حداقل مربعات معمولی (OLS) استفاده شود. اگرچه وقتی عدم قطعیت‌های کسرهای مولی لازم نباشد پیشنهاد می‌شود که در صورت امکان GLS با عدم قطعیت‌های ورودی معین استفاده شود. در این صورت مطمئن‌ترین کسرهای مولی جزئی به دست می‌آیند.

۳-۵-۶ آنالیز حداقل مربعات معمولی

برای آنالیز حداقل مربعات معمولی، تنها لازم است پارامترهای ورودی $x_{cert, i}$ و y_{cert} تعیین شده در بند ۶-۲، تعیین شوند. در صورت لزوم، تصحیح فشار اتمسفر یا اعمال حدواسط یا هر دو به طوری که در بند ۶-۵-۲ شرح داده شد، باید انجام شوند.

نرمافزار مناسب برای انجام آنالیز OLS به طور گسترده در دسترس می‌باشد.

۴-۵-۶ انتخاب توابع رگرسیون

توابع چندجمله‌ای باید در آنالیز رگرسیون استفاده شوند و ضرایب باید توسط روش شرح داده شده در بند ۲-۲ این استاندارد (در صورت استفاده از GLS) یا با استفاده از نرمافزار مناسب (در صورت استفاده از OLS) تعیین شوند.

یادآوری ۱- این زیربند برای استفاده از GLS برای تعیین توابع رگرسیون به کار می‌رود. برای روش‌های OLS، می‌توان از آزمون آماری مانند آزمون F متوالی^۱ بند ۱۰ پیوست خ، برای تعیین مرتبه مناسب تابع چندجمله‌ای استفاده کرد. مرتبه چندجمله‌ای برای هر جزء با فرض‌های زیر باید انتخاب شوند:

- توصیه می‌شود از ساده‌ترین تابعی که تطبیقی مناسب برای داده‌ها ارائه می‌دهد، برای اجتناب از بررسی پاسخ دستگاهی از طریق تابع پیچیده غیرضروری، استفاده شود;
- حداقل تعداد نقاط کالیبراسیون برای انواع مختلف توابع مد نظر(تابع مرتبه اول) پیشنهاد شده است به طوری که برای توابع مرتبه دوم تعداد ۵ و برای توابع مرتبه سوم ۷ در نظر گرفته می‌شود;
- احنای توابع رگرسیون را می‌توان با جمله‌ی مرتبه ۲ (و احتمالاً ۳) توضیح داد. اگر هیچ‌کدام از این توابع مناسب نباشند، مشکل در روش یا تجهیزات استفاده شده می‌باشد.
- وجود حداکثر و حداقل در نمودار کسرهای مولی محاسبه شده، بر حسب پاسخ در محدوده کاری نشانه یک مشکل است.

توصیه می‌شود از توابع مرتبه‌های ۲ یا بالاتر با احتیاط استفاده شود. به طور کلی آشکارسازهای کروماتوگرافی گازی استفاده شده در آنالیز گاز طبیعی (TCD و FID) دارای مشخصات پاسخ خطی هستند. پاسخ‌های غیرخطی عمدتاً برای متان (به دلیل تزریق گاز طبیعی با غلظت خیلی بالا) یا برای گونه‌های دیگر نزدیک به حد تشخیص آن‌ها مشاهده می‌شوند.

یادآوری ۲- با استفاده از یک CRM واحد برای کالیبراسیون اولیه دستگاه، نمی‌توان شکل صحیح تابع رگرسیون را تشخیص داد. بنابراین استفاده از این روش خارج از دامنه کاربرد این استاندارد است.

تطبیق رضایت‌بخش برای \hat{a} امین جزء در هر نقطه کالیبراسیون منفرد با استفاده از روش اجرایی آزمون زیر لازم است. برای هر نقطه کالیبراسیون تجربی (y_i, x_i) یک نقطه کالیبراسیون تصحیح شده (\hat{y}_i, \hat{x}_i) به صورت نتیجه فرعی آنالیز رگرسیون مورد استفاده برای تعیین تابع رگرسیون محاسبه می‌شود. مختصات \hat{y}_i, \hat{x}_i نقطه کالیبراسیون تصحیحی از محتوی آنالیت درست و پاسخ درست گازمرجع تخمین زده می‌شود. منحنی پاسخ محاسبه شده از میان نقاط کالیبراسیون تصحیح شده عبور می‌کند. اگر شرایط زیر برای هر نقطه کالیبراسیون $(n_l = 1, 2, \dots, l)$ برآورده شود، مدل پاسخ انتخاب شده سازگار با نقاط داده شده برای کالیبراسیون در نظر گرفته می‌شود:

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

یادآوری ۳- تقریباً در تمام موارد بیشتر موارد، این شرط معادل با این الزام است که منحنی پاسخ محاسبه شده، از میان هر "نقطه کالیبراسیون" تجربی عبور کند. $[x_{i,l} \pm ku(x_{i,l}), y_{i,l} \pm ku(y_{i,l})]$ بر اساس عدم قطعیت بسط یافته $u = ku = k$ ، فاکتور پوشش ۲ باشد. برای این آزمون استفاده شود.

اگر روش آزمون اعتبار شکست بخورد، یک احتمال این است که روش‌های پاسخ دیگر را امتحان کنیم تا روشنی که سازگار با نقاط کالیبراسیون است به دست آید. احتمال دیگر، امتحان و اصلاح داده‌های کالیبراسیون است.

به منظور بررسی موثر سازگاری تابع رگرسیون مربوطه اندازه مناسب بودن تطبیق داده‌ها، Γ به صورت مقدار حداقل وزن اختلاف بین مختصه‌های اندازه‌گیری شده و نقاط کالیبراسیون تصحیح شده $(l = 1, 2, \dots, n_l)$ می‌باشد، را محاسبه کنید.

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

اگر $2 \leq \Gamma$ باشد، تابع قابل قبول است.

اگر چندین تابع در نظر گرفته شود و مشخص شود که این توابع قابل قبول هستند، توصیه می‌شود تابعی که دارای کمترین پارامتر است، انتخاب شود.

توصیه می‌شود هر منحنی پاسخ محاسبه شده به طور چشمی بازرسی شود. این بازرسی چشمی برای آشکار کردن "همبستگی غیر محسوس" که ممکن است بدون آشکارسازی توسط امتحان موضعی منحنی تطبیق با نقاط کالیبراسیون رخ دهد، ضروری است. چنین همبستگی‌های غیر محسوسی که در توابع پاسخ چند جمله‌ای رخ می‌دهند، قابل اطمینان هستند و می‌توانند رفتار غیریکنواخت با تطبیق موضعی بسیار خوب نشان دهند. مورد دیگر همبستگی‌های غیر محسوس زمانی رخ می‌دهد که به طور اشتباهی یکی از عدم قطعیت‌های داده کالیبراسیون خیلی کوچک باشد. چون این نقطه کالیبراسیون به طور نادرستی دارای وزن آماری بالایی می‌باشد، لذا منحنی پاسخی که از میان این نقطه عبور می‌کند، دارای اهمیت کمتری نسبت به نقاط کالیبراسیون دیگر خواهد بود.

۶- مرحله ۵- فاکتورهای پاسخ نسبی

در مواردی که هیچ جزئی به طور غیرمستقیم اندازه‌گیری نمی‌شود، این مرحله از روش اجرایی حذف شود. فاکتورهای پاسخ نسبی برای گروه اجزایی که به طور غیرمستقیم اندازه‌گیری می‌شوند در پیوست ت ارائه

شده‌اند. در صورتی که گروهی از اجزاء، برای مثال C_{n^+} به‌طور غیرمستقیم اندازه‌گیری شود، باید از آنالیز گستره نمونه نوعی برای تعیین مقدار کل C_{n^+} و نیز جزء مرجع به عنوان مثال پروپان یا n -بوتان استفاده شود.

مقایسه بعدی مساحت جزء مرجع و پاسخ تعیین شده گروه اجزاء سبب محاسبه فاکتور پاسخ نسبی می‌شود.
یادآوری ۱- استفاده از یک فاکتور پاسخ نسبی (که دارای عدم قطعیت ذاتی است) عدم قطعیت کسر مولی اندازه گرفته شده را افزایش می‌دهد.

یادآوری ۲- استفاده از یک فاکتور پاسخ نسبی «نرمال» C_n ایزو默 برای کسر C_{n^+} ، جاهایی که n تعداد اتم‌های کربن را نشان می‌دهد می‌تواند خطای سیستماتیک معنی‌داری ایجاد کند.

۷-۶ مرحله ۶- بررسی تضمین کیفیت /کالیبراسیون منظم

۷-۶-۱ ملاحظات کلی

کالیبراسیون منظم تزریق تناوبی استاندارد اندازه‌گیری کاری (WMS) را برای تصحیح ضرایب تابع‌های آنالیز (نوع ۱) یا برای تجدید صحیح ضرایب $b_{1,i}$ تابع آنالیز فرضی (نوع ۲) به کار می‌رود.

یادآوری ۱- WMS می‌تواند دارای ترکیب مختلفی نسبت به CRM های استفاده شده در مرحله ۴ باشد(بند ۵-۵). بررسی تضمین کیفیت، تزریق تناوبی WMS را برای تعیین پایداری سیستم اندازه‌گیری در زمان‌های قید شده مطابق با راهکارهای ارائه شده در بند ۷ به کار می‌گیرد. برای برقراری مجدد مقادیر ضرایب، اگر کارایی سیستم الزامات برقرار شده را برآورده نکند، باید رویکرد لازم در نظر گرفته شود.

برای عملیات روزانه آنالیزهای نوع ۱، ضرایب تابع آنالیز (تعیین شده در مرحله ۴ بند ۵-۵) به طور بی‌دریی با اعمال فاکتور مقیاس، تصحیح می‌شوند. فاکتور مقیاس، پاسخ WMS به دست آمده بلافاصله بعد از کالیبراسیون اولیه تقسیم بر مقدار جاری آن به گونه‌ای که در معادله ۵ ذکر شده است، می‌باشد.

$$b'_{z,i} = b_{z,i} \frac{y_{0,i,wms}}{y_{i,wms}} \quad (5)$$

معادله ۵ روش استفاده شده متدال برای تصحیح ضرایب تابع آنالیز را توصیف می‌کند. ممکن است از سایر روش‌های دیگر برای تصحیح استفاده شود در صورتی که کاربر تصدیق کند که این روش‌ها برای تجهیزات منطبق‌تر هستند.

در حین آنالیزهای نوع ۲، فرض می‌شود تابع آنالیز، از مرتبه اول با عرض از مبدا صفر (یعنی مثال b_0, b_2, b_3) باشد و این تابع آنالیز فرضی متعاقباً و مکرر با کالیبراسیون روزانه تجدید می‌شود (به عنوان مثال آنالیز (WMS)).

معادله ۶ را در نظر بگیرید:

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

یادآوری ۲- $b_{1,i}$ معکوس فاکتور پاسخ می‌باشد.

۶-۷-۲ فاصله زمانی^۱

کالیبراسیون منظم یا محدوده‌ی تضمین کیفیت به طور عمدی به سیستم و شرایط اندازه‌گیری وابسته است. بنابراین امکان تعیین یک مقدار عمومی وجود ندارد، اما توصیه می‌شود فواصل زمانی با استفاده از یکی از روش‌های اجرایی زیر تعیین شود:

- در صورتی که هیچ محدوده کالیبراسیون منظم یا تضمین کیفیتی تنظیم نشده است، باید سیستم

کالیبره شده و سپس آزمون شود، بدون این‌که کالیبراسیون یا تنظیم بیشتری صورت گیرد، تا زمانی که کارایی سیستم مطابق الزامات نباشد. اگر کارایی سیستم در برآورده کردن الزامات در دوره زمانی تضمین کیفیت یا کالیبراسیون منظم اسمی شکست بخورد، آن‌گاه باید دوره کوتاهتر از این فاصله زمانی که الزامات را برآورده می‌کند به عنوان محدوده زمانی تضمین کیفیت یا کالیبراسیون منظم انتخاب شود.

- در صورتی که محدوده تضمین کیفیت یا کالیبراسیون منظم در نظر گرفته می‌شود، باید سیستم کالیبره و آزمون شود، بدون تنظیم یا کالیبراسیون بیشتر، تا این فاصله زمانی تضمین کیفیت یا کالیبراسیون منظم به تعویق نیفتد. اگر عملکرد سیستم الزامات را برقرار کند، این فاصله زمانی ممکن است برای استفاده انتخاب شود. اگر کارایی سیستم در محدوده تضمین کیفیت یا کالیبراسیون منظم برای برقراری الزامات شکست بخورد پس فاصله کوتاهتری که الزامات در آن برقرار شوند برای تضمین کیفیت یا کالیبراسیون منظم انتخاب می‌شود.

در عمل فواصل زمانی محتمل بین کالیبراسیون منظم یا بررسی‌های تضمین کیفیت می‌تواند در محدوده کمتر از یک هفته تا یک سال باشد.

۶-۷-۳ روش اجرایی

۱-۳-۷-۶ ملاحظات کلی

تعداد تزریق‌های مورد نیاز نمونه‌های WMS را انجام دهید. اگر فشار اتمسفر تصحیح می‌شود، پاسخ‌های میانگین را با اعمال فاکتور تصحیح فشار، تصحیح کنید (به پیوست ج رجوع کنید). پاسخ میانگین آنالایزر را برای هر جزء تعیین کنید.

۶-۳-۷-۶ کالیبراسیون منظم

برای آنالیزهای نوع ۱، ضرایب تابع آنالیز برای هر جزء که از کالیبراسیون اولیه به دست آمده، با ضرب آن‌ها در نسبت پاسخ میانگین جاری به WMS به میانگین حاصل از کالیبراسیون اولیه تصحیح می‌شود. برای آنالیزهای نوع ۲، ضرایب تابع آنالیز فرضی تجدید می‌شوند.

۶-۳-۳ بررسی های تضمین کیفیت

با استفاده از روش اجرایی نمودار کنترل تشخیصی، بررسی تضمین کیفیت را انجام دهید. راهکار انجام این بررسی در پیوست ح ارائه شده است.

۶-۴ مرحله ۷ - آنالیز نمونه‌ها

شیوه انجام آنالیز مخلوط‌های گاز طبیعی به روشنی که مخلوط نمونه‌برداری شده و به آنالایزر وارد می‌شود، بستگی دارد.

در صورتی که مخلوط گاز طبیعی با سیلندر نمونه برداری شود و از سیلندر به آنالایزر تزریق شود، توصیه می‌شود که ده آنالیز انجام شود (به توضیحات مربوط به تعداد تکرار آنالیزها در بند ۴-۵-۶ رجوع شود). اگر آنالایزر تحت شرایط کنترل آماری عمل می‌کند، انجام آنالیزهای کمتر مجاز است و تخمین‌های عدم قطعیت ارزیابی شده از داده‌های آماری پیشین را می‌توان استفاده کرد. آنالایزرهای آزمایشگاه عموماً به این شیوه کار می‌کنند.

در صورتی که نمونه گاز طبیعی وارد شده به آنالایزر از منبعی گرفته شود که ممکن است در آن ترکیب گاز با زمان تغییر کند (برای مثال از خط لوله گاز طبیعی)، یا موقعی که مقدار نمونه کوچک باشد، انجام آنالیز نمونه گاز امکان نخواهد داشت. در این مورد، آنالایزر باید تحت کنترل آماری عمل کند و انحراف استاندارد از پیش تعیین شده، به منظور محاسبه عدم قطعیت‌های کسر مولی جزئی به کار گرفته شود. آنالایزرهای میدانی معمولاً به این روش به کار گرفته می‌شوند.

یادآوری - در مورد دوم (جایی که تکرار آنالیز امکان ندارد)، دو روش بحث شده در مرحله ۸ (بند ۶-۹)، روش نرمالیزاسیون میانگین و روش نرمالیزاسیون اجرا به اجرا به کار می‌رود. سپس معادلات ۷ و ۱۶ (که میانگین‌های کسرهای مولی را محاسبه می‌کند) برابر می‌شوند. اگر محاسبه عدم قطعیت کسرهای مولی مدنظر باشد، معادلات ۵ و ۱۶ در استاندارد بند ۵ کتابنامه نیز برابر می‌شوند.

توصیه می‌شود که داده‌های انحراف استاندارد مورد نیاز، از داده‌های کالیبراسیون اولیه به دست آید. اگرچه همان‌گونه که انحراف استاندارد به دقت کسر مولی مربوط می‌شود، انحراف استاندارد به دست آمده از آنالیزهای تکرار شده WMS (مورد استفاده در حین اهداف کنترل آماری) در صورتی قابل قبول است که ترکیب WMS به گاز تحت آنالیز نزدیک باشد.

۶-۵ مرحله ۸ - محاسبه کسرهای مولی اجزاء

۶-۶ ملاحظات کلی

تعدادی روش ممکن، برای به دست آوردن داده_{i,y} وجود دارد که برای تولید کسرهای مولی به کار گرفته می‌شوند دو مورد از متداول‌ترین روش‌ها در زیر بیان شده است:

الف - نرمالیزاسیون میانگین: متوسط آنالیزهای مکرر برای هر جزء گرفته می‌شود که یک سری میانگین را تشکیل می‌دهد و سپس نرمالیزه می‌شوند. کارکردن با داده‌ها توسط این روش در بند ۶-۹-۲ توصیف شده است.

ب- نرمالیزاسیون اجرا به اجرا: هر آنالیز تکرار شده به طور مستقل نرمالیزه می‌شود. سپس متوسط این داده‌ها نرمالیزه شده محاسبه می‌شود. بررسی داده‌ها با این روش در بند ۳-۹-۶ توصیف شده است و منجر به ایجاد مقادیر \bar{y} برای هر آنالیز می‌شود.

یادآوری- نرمالیزاسیون باعث استفاده از تصحیح فشار می‌شود به عنوان مثال تصحیح پاسخ‌های میانگین نمونه، برای تغییر در فشار اتمسفر (به پیوست ج رجوع شود) غیرضروری است.

۲-۹-۶ محاسبه کسرهای مولی جزئی با استفاده از روش نرمالیزاسیون میانگین

۲-۹-۶-۱ روش‌های عملیات منفرد یا روش‌های عملیات چندگانه بدون حدواسط پاسخ‌های میانگین n_l تزریق نمونه را با استفاده از معادله ۷ محاسبه کنید.

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

۲-۹-۶-۲ روش‌های عملیات چندگانه با حدواسط

اگر روش عملیات چندگانه با حدواسط (بند ۲-۵-۲) استفاده شود، پاسخ به محتويات آنالیت (نمونه مورد تجزیه) برای هر جزء مناسب محاسبه می‌شود، همان‌طور که پاسخ حاصل از آشکارساز دوم یا بعدی در نسبت پاسخ به دست آمده برای جزء حدواسط با استفاده از آشکارساز اول به پاسخ به دست آمده توسط آشکارساز دوم یا بعدی ضرب می‌شود، به طوری که در معادله ۸ داده شده:

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

۳-۲-۶ محاسبه کسرهای مولی خام

کسرهای مولی خام را از پاسخ‌های میانگین و تابع کالیبراسیون (آنالیزهای نوع ۱) و یا تابع کالیبراسیون فرضی (آنالیزهای نوع ۲) با استفاده از معادله ۹ محاسبه کنید:

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

جملات $b_{z,i}$ در تابع کالیبراسیون از $\bar{b}_{z,i}$ برای آنالیزهای نوع ۲ تخمین زده می‌شود که جملات b_0, b_1, b_2, b_3 صفر هستند.

اگر کالیبراسیون منظم انجام شود، سپس باید کمترین مقادیر تصحیح شده ضرایب تابع آنالیز (آنالیزهای نوع ۱) یا فاکتور پاسخ تجدید شده بعدی (آنالیزهای نوع ۲) به کار رود (مرحله ۶ بند ۷).

۴-۲-۶-۶ اجزاء غیرمستقیم

برای همه روش‌های عملیات چندگانه و تکی، کسرهای مولی خام اجزاء غیرمستقیم در نمونه را با استفاده از معادله ۱۰ محاسبه کنید.

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

فاکتورهای پاسخ نسبی، k ، برای آشکارسازهای یونیزاسیون شعله (FIDs) و آشکارسازهای هدایت گرمایی (TCDs) در پیوست ت ارائه شده اند. اندازه‌گیری اجزاء غیرمستقیم تنها در صورتی معتبر است که عدم قطعیت‌های ذاتی در فاکتورهای پاسخ نسبی به طور صحیح ارزیابی شوند.

۶-۲-۵ نرمالیزاسیون

کسرهای مولی نرمالیزه شده را با استفاده از معادله (۱۱) محاسبه کنید:

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

که، برای روش‌های عملیات منفرد یا روش‌های عملیات چندگانه بدون حد بواسطه

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

یا برای روش‌های عملیات چندگانه با حد بواسطه:

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

که m تعداد اجزاء حد بواسطه (bc_1, bc_2, \dots, bc_m) است.

۶-۳-۶ محاسبه کسرهای مولی اجزاء با استفاده از روش نرمالیزاسیون اجرا به اجرا

۱-۳-۶ ملاحظات کلی

روش اجرایی برای محاسبه توابع مولی جزئی با استفاده از روش نرمالیزاسیون اجرا به اجرا در بندهای ۶-۳-۶ تا ۶-۳-۹-۲ توصیف شده است.

۶-۳-۶ روش‌های عملیات چندگانه با حد بواسطه

اگر از روش عملیات چندگانه با حد بواسطه (بند ۶-۲-۵) استفاده شود، پاسخ به محتویات آنالیت برای هر جزء مناسب محاسبه می‌شود، به طوری که پاسخ حاصل از آشکارساز دوم یا بعدی در نسبت پاسخ بدست آمده برای جزء حد بواسطه با استفاده از آشکارساز اول به مقدار بدست آمده با استفاده از آشکارساز دوم یا بعدی ضرب می‌شود.

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

۶-۳-۶ محاسبه کسرهای مولی خام

کسرهای مولی خام را برای یک دسته تزریق نمونه نامشخص، با استفاده از تابع کالیبراسیون (آنالیزهای نوع ۱) و یا تابع کالیبراسیون فرضی (آنالیزهای نوع ۲) مطابق با معادله (۱۳) محاسبه کنید:

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

جملات تابع کالیبراسیون $y_{i,l}$ از $b_{z,i,l}$ تخمین زده می‌شوند. برای آنالیزهای نوع ۲، جملات b_0, b_1, b_2, b_3 برابر با صفر است.

اگر کالیبراسیون منظم انجام شود، آخرین مقادیر تصحیح شده ضرایب تابع آنالیز (آنالیزهای نوع ۱) یا آخرین فاکتور پاسخ تجدید شده (آنالیزهای نوع ۲) باید به کار رود (مرحله ۶ در بند ۷-۶).

۴-۳-۶ اجزاء غیرمستقیم

برای همه روش‌های عملیات چندگانه و منفرد، کسرهای مولی خام اجزاء غیرمستقیم در نمونه را با استفاده از معادله (۱۴) محاسبه کنید.

$$x_{ind,i,l}^* = K_i \times \frac{y_{ind,i,l}}{y_{ref,l}} \times x_{ref,l}^* \quad (14)$$

فاکتورهای پاسخ نسبی، k_i ، برای آشکارسازهای FID و TCD در پیوست ت بیان شده است. اندازه‌گیری اجزاء غیرمستقیم تنها زمانی معتبر است که عدم قطعیت‌های ذاتی در فاکتورهای پاسخ نسبی به طور صحیح ارزیابی شوند.

۴-۳-۷ نرمالیزاسیون

کسرهای مولی نرمالیزه شده را با استفاده از معادله (۱۵) محاسبه کنید:

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

که در آن $T_l = \sum_{i=1}^{n_l} x_{i,l}^*$ برای روش‌های عملیات تکی یا روش‌های عملیات چندگانه بدون حدواسط،
 $T_1 = \sum_{i=1}^{bc_1} x_{i,j}^* + \sum_{i=bc_1+1}^{bc_2} x_{i,j}^* + \dots + \sum_{i=bc_m+1}^{n_l} x_{i,j}^*$ برای روش‌های عملیات چندگانه با حدواسط برای m جزء حدواسط (bc_1, bc_2, \dots, bc_m) است.

۴-۳-۸ محاسبه میانگین‌های کسرهای مولی

میانگین کسرهای مولی نرمالیزه شده را با استفاده از معادله (۱۶) محاسبه کنید:

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

۴-۹-۱ خطاهای غیرخطی (آنالیزهای نوع ۲)

در آنالیزهای نوع ۲، خطاهای غیرخطی ممکن است از اختلاف بین پاسخ‌های فرضی و صحیح آنالایزر حاصل شود. چنین خطاهای غیرخطی به ترکیب WMS، ترکیب نمونه نامشخص و شکل پاسخ صحیح (به عنوان مثال تابع کالیبراسیون که توسط ارزیابی کالیبراسیون تعیین شده است) وابسته است.

خطاهای غیرخطی ممکن است با آنالیز تعداد ۲ CRMs یا بیشتر با ترکیب انتخاب شده مناسب، یا با محاسبه برای یک دسته ترکیب فرضی، ترکیب WMs و تابع کالیبراسیون تعیین شده در حین ارزیابی کارایی، تعیین می‌شود.

توصیه می‌شود آنالایزر به گونه‌ای نصب شود تا این‌که میانگین توزیع خطاهای غیرخطی (x_i^*, δ_i ، $\bar{\delta}$)، که در محدوده تجزیه‌ای آنالایزر تعیین شده، نزدیک به صفر است، اطمینان حاصل شود. در چنین شرایطی توصیه می‌شود هیچ تصحیحی اعمال نشود. اگر عدم قطعیت‌ها در کسرهای مولی جزئی مورد نیاز باشند، فاکتور تصحیح به عنوان یک جمله اضافی در عدم قطعیت وارد می‌شود؛ به استاندارد بند ۵ کتابنامه، معادلات ۳ و ۱۴ ارجاع شود.

خطاهای غیرخطی با تعیین توزیع خطاهای غیرخطی برای محدوده ترکیب‌های فرضی مطابق با محدوده تجزیه‌ای دستگاهها تصحیح می‌شوند. میانگین خطای غیرخطی برای توزیع را محاسبه کنید و اگر این میانگین به صفر نزدیک نباشد، در صورتی که روش نرم‌الیزاسیون میانگین استفاده می‌شود از فاکتور تصحیح در معادله ۱۷ و در صورتی که روش نرم‌الیزاسیون اجرا به اجرا استفاده می‌شود فاکتور تصحیح در معادله ۱۸ را اعمال کنید:

$$x_{i,corr}^* = x_i^* - \bar{\delta}_i \quad (17)$$

$$x_{i,l,corr}^* = x_{i,l}^* - \bar{\delta}_i \quad (18)$$

مقدار $\bar{\delta}_i$ به میزان انحرافتابع آنالیز آنالیز از پاسخ خطی فرضی با عرض از مبدأ صفر، محدوده آنالیز دستگاه و ترکیب انتخاب شده WMS مورد استفاده در کالیبراسیون منظم بستگی خواهد داشت. یادآوری- در استاندارد ISO 6974-2، x_i^* و $x_{i,l}^*$ به عنوان نمادهای عمومی برای کسرهای مولی خام، بدون توجه به اینکه آیا کسرمولی برای خطاهای غیرخطی تصحیح شده یا خیر در نظر گرفته می‌شوند.

۷ نمودارکنترلی

توصیه می‌شود برای تعیین رضایت‌بخش بودن کار سیستم از نمودارهای کنترلی (به پیوست ح رجوع کنید) استفاده شود.

۸ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید شامل اطلاعات زیر باشد:

الف- شناسایی نمونه که شامل:

- زمان و تاریخ نمونه‌برداری (در صورت در دسترس بودن);
- محل نمونه‌برداری (در صورت در دسترس بودن); و
- شماره شناسایی سیلندر یا ظرف مورد استفاده برای نمونه برداری در صورت در دسترس بودن

ب- اطلاعات مربوط به روش کروماتوگرافی مورد استفاده، شامل:

- ارجاع به بخش‌های مختلف این استاندارد یا روش‌های مستند شده دیگر؛ و
- هر انحراف معنی‌دار از روش ارجاع داده شده؛

پ- اطلاعات تجزیه‌ای، شامل

- نتایج آنالیز که به صورت کسر مولی بیان می‌شوند;

برای آنالیزهایی که در استاندارد ملی ۹۱۰۳-۲ استفاده شده است، عدم قطعیت بسط یافته مقدار تجزیه‌ای (ذکر فاکتور پوشش، k ، که برای عدم قطعیت بسط یافته استفاده می‌شود و k معمولاً برابر ۲ می‌باشد);

- تاریخ آنالیز؛ و

- اطلاعاتی در مورد هر تصحیحی که برای آلودگی توسط هوا یا سایر گازها اعمال می‌شود، در صورت مقتضی؛
- ت- اطلاعات آزمایشگاه شامل:
- تاریخ صدور گزارش؛
 - نام و آدرس آزمایشگاه؛ و
 - امضا شخص مجاز

یادآوری- نتایج آنالیز با استفاده از این استاندارد انجام می‌شود که می‌تواند به همراه اطلاعات تکمیلی برای گواهی CRM استفاده شود.

پیوست الف

(اطلاعاتی)

محدوده‌های کاربردی مقایسه‌ای و مشخصات روش‌های تجزیه‌ای توصیف شده در استاندارد ملی

ISO 6974-6 تا ۹۱۰۳-۲

جدول-۱- محدوده‌های کاربردی روش‌های تجزیه‌ای توصیف شده در استاندارد ملی ۹۱۰۳-۳ و سایر قسمت‌ها

محدوده کسرمولی بر حسب درصد استاندارد ملی ۹۱۰۳-۲				اجزای اندازه‌گیری شده
ISO 6974-6 ^a	ISO 6974-5	ISO 6974-4		
۰/۰۰۲ - ۰/۵	-	-	۰/۰۱ - ۰/۵	هليم
۰/۰۰۱ - ۰/۵	-	-	۰/۰۱ - ۰/۵	هیدروژن
۰/۰۰۷ - ۵	-	-	۰/۰۱ - ۰/۵	اکسیژن
۰/۰۰۷ - ۴۰	۰/۱ - ۲۲	۰/۰۰۱ - ۱۵	۰/۱ - ۴۰	نیتروژن
۰/۰۰۱ - ۱۰	۰/۰۵ - ۱۵	۰/۰۰۱ - ۱۰	۰/۱ - ۳۰	کربن دی اکسید
۱۰۰ - ۴۰	۳۴ - ۱۰۰	۷۵ - ۱۰۰	۵۰ - ۱۰۰	متان
۰/۰۰۲ - ۰/۵	۰/۱ - ۳۵	۰/۰۰۱ - ۱۰	۰/۱ - ۱۵	اتان
۰/۰۰۱ - ۵	۰/۰۵ - ۱۰	۰/۰۰۱ - ۳	۰/۰۰۰۱ - ۵	پروپان
۰/۰۰۰۱ - ۱	۰/۰۱ - ۲	۰/۰۰۱ - ۱	۰/۰۰۰۱ - ۲	ایزوپوتان
۰/۰۰۰۱ - ۱	۰/۰۱ - ۲	۰/۰۰۱ - ۱	۰/۰۰۰۱ - ۲	-بوتان-n
۰/۰۰۰۱ - ۰/۵	۰/۰۰۵ - ۰/۳۵	۰/۰۰۱ - ۰/۵	۰/۰۰۰۱ - ۱	نئوپنتان
۰/۰۰۰۱ - ۰/۵	۰/۰۰۵ - ۰/۳۵	۰/۰۰۱ - ۰/۵	۰/۰۰۰۱ - ۱	ایزوپنتان
۰/۰۰۰۱ - ۰/۵	۰/۰۰۵ - ۰/۳۵	۰/۰۰۱ - ۰/۵	۰/۰۰۰۱ - ۱	-پنتان-n
-	۰/۰۰۵ - ۰/۳۵	۰/۰۰۱ - ۰/۲	-	C ₆ ⁺
۰/۰۰۰۱ - ۰/۵	-	-	۰/۰۰۰۱ - ۰/۵	C ₆
۰/۰۰۰۱ - ۰/۵	-	-	۰/۰۰۰۱ - ۰/۵	C ₇

a: در استاندارد ISO 6974-6 محدوده‌های کاربردی برای کربن مونوکسید، اتن، پروپن، سیکلوپنتان، ۲،۲-دی متیل بوتان، ۲-دی متیل بوتان، ۲-متیل پنتان، بنزن، سیکلوهگزان، متیل سیکلوهگزان، تولوئن و زایلن نیز ارائه شده است.

جدول الف-۲- شرایط کروماتوگرافی روش‌های تجزیه‌ای توصیف شده در ISO 6974-3 تا ISO 6974-6

شرایط	ISO 6974-3	ISO 6974-4	ISO 6974-5	ISO 6974-6
تعداد ستون	۲	۲	۳	۳
دماهی ستون	الف) 200°C تا 35°C در $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ب) در 250°C تا 30°C در $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$	همدمای هلمیم	همدمای هلمیم	(الف) 120°C تا 30°C در $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ب) در 240°C تا 35°C در $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$
گاز حامل	الف) هلیم ب) آرگون	هلمیم	هلمیم	هلمیم ب) نیتروژن
آشکارسازها	الف) TCD و FID ب) TCD	TCD	TCD	FID و TCD
سوئیچ ستون	خیر	بله	بله	بله
زمان آنالیز	الف) 44 دقیقه ب) 24 دقیقه	کوچک‌تر یا مساوی 4 دقیقه	کوچک‌تر یا مساوی 7 دقیقه	الف) 43 دقیقه ب) 40 دقیقه
زمان سیکل	60 دقیقه	کوچک‌تر یا مساوی 20 دقیقه	کوچک‌تر یا مساوی 7 دقیقه	55 دقیقه
یادآوری- بندهای الف و ب به بخش‌های مجزای روش تجزیه‌ای اشاره دارند.				

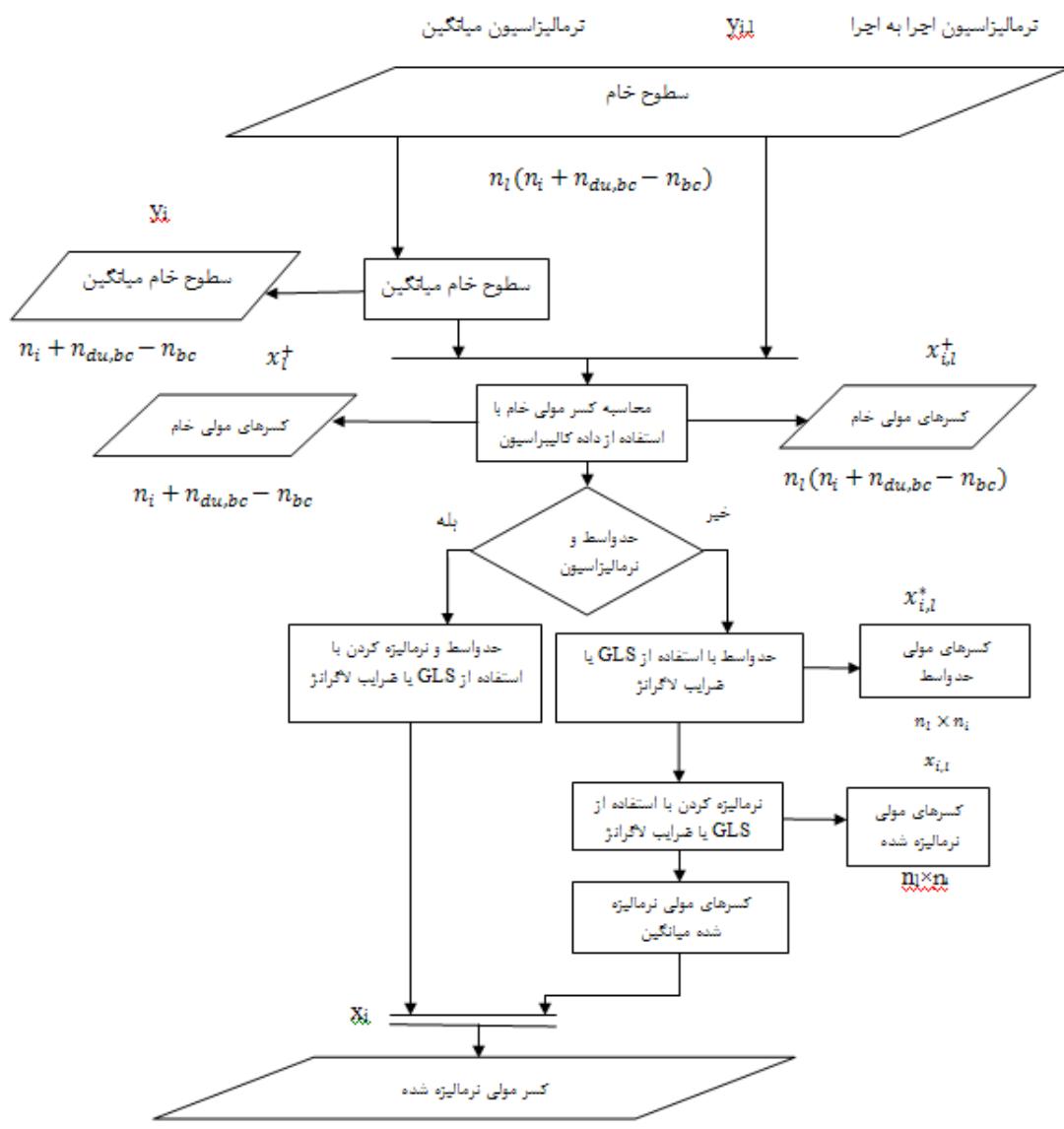
پیوست ب

(اطلاعاتی)

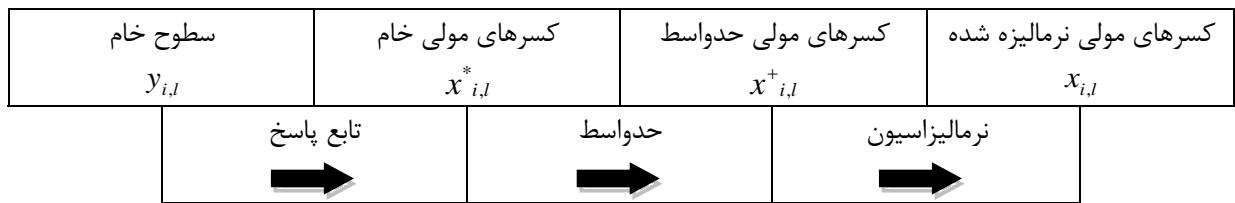
روش جایگزین برای حدواسطگذاری و نرمالیزاسیون

ب-۱ ملاحظات کلی

این پیوست روش اجرایی برای محاسبه کسرهای مولی و عدم قطعیت‌های مربوطه برای آنالیزهای اجرا به اجرا یا روش نرمالیزاسیون میانگین را با استفاده از روش حداقل مربعات تعمیم یافته GLS یا با ضرایب لاغرانژ توصیف می‌کند. آنالیز یک نمونه گاز، مقادیر اندازه‌گیری شده $x_{i,l}^*$ را به گونه‌ای که در دیاگرام شکل ب-۱ شرح داده شده است را حاصل می‌کند. در شکل ب-۲ مورور کلی از اطلاعات تبدیل داده‌ها ارائه شده است.



شکل ب-۱-محاسبه کسر مولی نرمالیزه با استفاده از نرمالیزاسیون میانگین یا نرمالیزاسیون اجرا به اجرا



شکل ب-۲- شمایی برای فرآیند تبدیل داده‌ها

زیر بندهای ۵-۲-۳ و ۵-۲-۴ به ترتیب روش اجرایی تبدیل $x_{i,l}^*$ به $x_{i,l}^+$ و در موردی که در آن $x_{i,l}^*$ مساوی باشند و روش اجرایی برای تبدیل $x_{i,l}^*$ به $x_{i,l}^+$ را شرح می‌دهد. اگرچه روش‌های بیان شده در این زیربندها تنها تحت شرایط معین می‌توانند استفاده شوند که جزئیات بیشتر آن در ب-۲-۴ آرائه شده است. در شرایط مختلف می‌توان از مدل‌های محاسبه جایگزین برای مثال GLS یا ضرایب لاغرانژ استفاده کرد. متن زیر سه مثال حدواسط، نرمالیزاسیون/ حدواسط با نرمالیزاسیون برای روش نرمالیزاسیون اجرا به اجرا را با جزئیات شرح می‌دهد. برای روش نرمالیزاسیون میانگین، ۱ را می‌توان مساوی یک در نظر گرفت. ماتریس Y، همان‌طور که در ب-۲-۶ شرح داده شده، تنها دارای یک ردیف است که شامل یک کسر مولی میانگین، برای ۱ اجرا می‌باشد.

در مواردی که فقط حدواسط استفاده می‌شود، معادله (ب-۱) به عنوان عمومی‌ترین مورد، به کار می‌رود:

$$n_i = n_{bc} \quad (\text{ب-۱})$$

در مواردی که فقط نرمالیزاسیون استفاده می‌شود، معادله (ب-۲) به عنوان عمومی‌ترین مورد، به کار می‌رود:

$$n_{du,bc} = n_{bc} = 0 \quad (\text{ب-۲})$$

ب-۲ حدواسط - نرمالیزاسیون

ب-۲-۱ ملاحظات کلی

بهترین توصیف برای محاسبه کسرهای مولی و عدم قطعیت‌های مربوطه آن‌ها استفاده از ماتریس‌ها به صورت زیر می‌باشد:

- ماتریس کواریانس-واریانس داده‌های ورودی (نه الزاماً از همه کسرهای مولی خام);

- ماتریسی که دربردارنده شرایط می‌باشد؛

- ماتریس میانی که از \sum و B حاصل می‌شود؛

- ماتریس میانی؛

- Y: ماتریسی که کسرهای مولی خام همه آنالیزها را دربر دارد؛

- H: ماتریس میانی که از Y و D و \sum حاصل می‌شود؛

- Σ : ماتریسی که شامل نتایج محاسبات است (حدواسط، نرمالیزه شده، یا کسرهای مولی نرمالیزه شده و کسرهای مولی حدواسط)؛

روشی که می‌توان اعمال نمود برای تمام محاسبات اعم از حدواسط، نرمالیزاسیون یا حدواسط و نرمالیزاسیون و نیز GLS یا ضرایب لاغرانژ یکسان است. تفاوت‌ها در ماتریس کواریانس-واریانس، استفاده شده در محاسبات و ماتریس کمکی B می‌باشند.

ب-۲-۲ ساختار Σ

ماتریس Σ ، ماتریس کواریانس-واریانس اجزاء حاصل از آنالیز است. سه مورد مختلف از ساختار این ماتریس شامل حدواسط (معادله ب-۳)، نرمالیزاسیون (معادله ب-۴)، حدواسط و نرمالیزاسیون (معادله ب-۵) را می‌توان متمایز کرد.

$$\Sigma_{br} = \begin{bmatrix} \Sigma_1 & 0 \\ \vdots & \ddots \\ 0 & \Sigma_{n_{bc}} \end{bmatrix} \quad \text{(ب-۳)} \quad \text{ردیفها و ستون‌ها)$$

$$\Sigma_{norm} = \begin{bmatrix} u^2(x_{1,l}^*) \dots u^2(x_{1,l}^*, x_{n_l}^*) \\ \vdots & \vdots \\ u^2(x_{n_l}^*, x_{1,l}^*) \dots u^2(x_{n_l}^*, x_{n_{du,bc}}^*) \end{bmatrix} \quad \text{(ب-۴)} \quad \text{ردیفها و ستون‌ها)$$

$$\Sigma_{br\&norm} = \begin{bmatrix} u^2(x_{1,l}^+) & \dots & u^2(x_{1,l}^+, x_{n_l+n_{du,bc}-n_{bc},l}^+) \\ \vdots & & \vdots \\ u^2(x_{n_l+n_{du,bc}-n_{bc},l}^+, x_{1,l}^+) & \dots & u^2(x_{n_l+n_{du,bc}-n_{bc},l}^+, x_{n_{du,bc}-n_{bc},l}^+) \end{bmatrix} \quad \text{(ب-۵)} \quad \text{ردیفها و ستون‌ها)$$

که در آن ماتریس‌های Σ_i مطابق معادله ب-۶ می‌باشد.

$$\Sigma_i = \left\{ \begin{array}{ccc} u^2(x_{1,l}^+) & \dots & u^2[x_{1,l}^+, x_{n_{du(bci)},l}^+] \\ \vdots & & \vdots \\ u^2[x_{n_{du(bci)},l}^+, x_{1,l}^+] & \dots & u^2[x_{n_{du(bci)},l}^+, x_{n_{du,bc}-n_{bc},l}^+] \end{array} \right\} \quad \text{(ب-۶)} \quad \text{ردیفها و ستون‌ها)$$

ماتریس‌های Σ به شکل‌های زیر می‌توانند باشند:

الف دیاگونال (قطری)؛

ب واحد؛

پ بلاک‌هایی از ماتریس‌های واحد روی قطرها و مقدار صفر در جاهای دیگر سایر ماتریس‌ها (هر ماتریس دیگری)

در صورتی که Σ یک ماتریس قطری باشد (شکل الف)، روش GLS را می‌توان به روش ضرایب لاغرانژی ساده کرد. در مواردی که بلاک‌های ماتریس‌های واحد روی قطرها مقدار و سایر جاهای مقدار صفر باشد (شکل پ)، روش GLS به روش شرح داده شده در این استاندارد ساده می‌شود.

ب-۲-۳ ساختار B

$$B_{br} = \begin{bmatrix} B_1 & 0 \\ \ddots & \ddots \\ 0 & B_{n_{bc}} \end{bmatrix} \quad (\text{ب-۷}) \quad n_{du,bc} - n_{bc} \text{ ستون‌ها، } n_{du,bc} \text{ ردیف‌ها}$$

$$B_{norm} = [1 \ \dots \ 1] \quad (\text{ب-۸}) \quad n_i \text{ ستون‌ها، } 1 \text{ ردیف}$$

$$B_{br\&norm} = \begin{bmatrix} B_{br,0} \\ B_{norm,1} \end{bmatrix} \quad (\text{ب-۹}) \quad n_{du,bc} - n_{bc} + 1 \text{ ستون‌ها، } n_i + n_{du,bc} - n_{bc} \text{ ردیف‌ها}$$

ماتریس‌های B_i به شکل نشان داده شده در معادله (ب-۱۰) می‌باشد.

$$B_1 = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & & & & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ & & & & & 0 \\ 1 & 0 & \dots & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{ب-۱۰}) \quad n_{du(bc_i)}^{-1} \text{ ستون‌ها، } n_{du(bc_i)} \text{ ردیف‌ها}$$

ماتریس $B_{br,0}$ مشابه با B_{br} است اما به مولفه‌های غیرحدواسط ستون‌های صفر اضافه شده است. ماتریس $B_{norm,1}$ (معادله ب-۱۱) دارای مقدار "۱" برای هر مولفه غیرحدواسط و برای هر مولفه حدواسط اول، و مقدار صفر در جاهای دیگر است:

$$B_{norm,1} = [1 \ 1 \ 0 \ \dots \ 1 \ 0 \ 1] \quad (\text{ب-۱۱}) \quad n_{du,bc} \text{ ستون‌ها و یک ردیف}$$

ب-۲-۴ ساختار A

ماتریس A از \sum و B ساخته می‌شود همان‌طور که در معادله (ب-۱۲) نشان داده شده است.

$$A = \begin{bmatrix} \Sigma + \Sigma^{-1} & B^T \\ B & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{ب-۱۲})$$

ماتریس A ماتریس مربعی با اندازه‌های زیر است.

$$2n_{du,bc} - n_{bc} \quad - \quad (\text{برای حدواسط})$$

$$n_i + 1 \quad - \quad (\text{برای نرمالیزاسیون})$$

$$n_i + 2n_{du,bc} - 2n_{bc} + 1 \quad - \quad (\text{برای حدواسط و نرمالیزاسیون})$$

ب-۲-۵ ساختار D

ماتریس D به صورتی که در معادلات ب-۱۳ تا ب-۱۵ داده شده، تعریف می‌شود

$$D_{br} = \begin{bmatrix} 0 \dots 0 \\ \vdots & \vdots \\ 0 \dots 0 \end{bmatrix} \quad (\text{ب-۱۳}) \quad l \text{ ستون‌ها، } n_{du,bc} - n_{bc} \text{ ردیف‌ها}$$

$$D_{norm} = [1 \dots 1] \quad (\text{ب-۱۴}) \quad l \text{ ستون‌ها، یک ردیف}$$

$$D_{br\&norm} = \begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \\ 1 & \cdots & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{ب-۱۵}) \quad \text{ستون‌ها، } l \text{ رديفها}$$

ب-۲-۶ ساختار Y

ماتریس Y برای در نظر گرفتن کسرهای مولی اولیه به صورتی که در معادلات ب-۱۶ تا ب-۱۸ ارائه شده، تعریف می‌شود؛

$$Y_{br} = \begin{bmatrix} x_{1,1}^* & \cdots & x_{n_{du,bc},1}^* \\ \vdots & & \vdots \\ x_{1,l}^* & \cdots & x_{n_{du,bc},l}^* \end{bmatrix} \quad (\text{ب-۱۶}) \quad n_{du,bc} \text{ ستون‌ها، } l \text{ رديفها}$$

$$Y_{norm} = \begin{bmatrix} x_{1,1}^* & \cdots & x_{n_i,1}^* \\ \vdots & & \vdots \\ x_{1,l}^* & \cdots & x_{n_i,l}^* \end{bmatrix} \quad (\text{ب-۱۷}) \quad n_i \text{ ستون‌ها، } l \text{ رديفها}$$

$$Y_{br\&norm} = \begin{bmatrix} x_{1,1}^* & \cdots & x_{n_i+n_{du,bc}-n_{bc},1}^* \\ \vdots & & \vdots \\ x_{1,l}^* & \cdots & x_{n_i+n_{du,bc}-n_{bc},l}^* \end{bmatrix} \quad (\text{ب-۱۸}) \quad n_i + n_{du,bc} - n_{bc} \text{ ستون‌ها، } l \text{ رديفها}$$

ب-۲-۷ ساختار H

ماتریس H اضافه شونده به صورت زیر در معادله ب-۱۹ تعریف می‌شود.

$$H = \begin{bmatrix} 2(\Sigma)^{-1} Y^T \\ D \end{bmatrix} \quad (\text{ب-۱۹})$$

ماتریس H دارای l ستون است. تعداد رديفها به صورت زیر است:

(برای حدواسط) $2n_{du,bc} - n_{bc}$ -

(برای نرمالیزاسیون) $n_i + 1$ -

(برای حدواسط و نرمالیزاسیون) $n_i + 2n_{du,bc} - 2n_{bc} + 1$ -

ب-۲-۸ ساختار Z

ماتریس Z شامل حل (کسرهای مولی حدواسط، نرمالیزه شده، یا کسرهای مولی نرمالیزه و حدواسط) می‌باشد و می‌توان آن را از معادله ب-۲۰ محاسبه کرد:

$$AZ - H = 0 \quad (\text{ب-۲۰})$$

از حل معادله (ب-۲۰) برای Z معادله ب-۲۱ حاصل می‌شود:

$$Z = A^{-1}H \quad (\text{ب-۲۱})$$

ماتریس Z به صورت زیر در معادلات ب-۲۲ تا ب-۲۴ تعریف می‌شود:

$$Z_{br} = \begin{bmatrix} x_{1,1}^* & \cdots & x_{n_{du,bc},1}^* \\ \vdots & & \vdots \\ x_{1,l}^* & \cdots & x_{n_{du,bc},l}^* \end{bmatrix} \quad (\text{ب-۲۲}) \quad (l \text{ ستون‌ها، } 2n_{du,bc} - n_{bc} \text{ ردیف‌ها})$$

$$Z_{norm} = \begin{bmatrix} x_{1,1}^* & \cdots & x_{n_i,1}^* \\ \vdots & & \vdots \\ x_{1,l}^* & \cdots & x_{n_i,l}^* \end{bmatrix} \quad (\text{ب-۲۳}) \quad (l \text{ ستون‌ها، } n_i + 1 \text{ ردیف‌ها})$$

$$Z_{br\&norm} = \begin{bmatrix} x_{1,1}^* & \cdots & x_{n_i+n_{du,bc}-n_{bc},1}^* \\ \vdots & & \vdots \\ x_{1,l}^* & \cdots & x_{n_i+n_{du,bc}-n_{bc},l}^* \end{bmatrix} \quad (\text{ب-۲۴}) \quad (l \text{ ستون‌ها، } n_i + 2n_{du,bc} - 2n_{bc} + 1 \text{ ردیف‌ها})$$

ب-۳ محاسبه عدم قطعیت

حل معادله (ب-۲۱)، $Z = A^{-1}H$ ، به محاسبه A^{-1} نیاز دارد و Z از آن بهدست می‌آید. ردیف‌های ماتریس Z شامل کسرهای مولی نرمالیزه و حدواسط، می‌باشد. اولین المان‌های x روی قطر A^{-1} عدم قطعیت‌های کسرهای مولی ذکر شده هستند که x برابر با موارد زیر است:

$$n_{du,bc} \text{ (برای حدواسط)} \quad -$$

$$n_i \text{ (برای نرمالیزاسیون)} \quad -$$

$$n_i + n_{du,bc} - n_{bc} \text{ (برای حدواسط و نرمالیزاسیون)} \quad -$$

پیوست پ (اطلاعاتی) روش تفاضل از متان

پ-۱ ملاحظات کلی

در حالی که نرمالیزاسیون روش علمی برای پردازش کسرهای مولی خام است، روش تفاضل از متان یا "تکمیل" نیز وجود دارد. در این روش برای پردازش کسرهای مولی خام، همه اجزای گاز به جز متان، که جزء اصلی است، اندازه‌گیری می‌شوند.

اگر روش تفاضل از متان استفاده شود، محاسبه مقدار متان از طریق کم کردن جمع کسرهای مولی خام همه اجزاء از یک حاصل می‌شود. این روش به یکی از موارد زیر نیاز دارد:

- استفاده از تصحیح فشار (پیوست ج) تا نتایج اندازه‌گیری به همان شرایط اتمسفری که در آن کالیبراسیون رخ می‌دهد، تصحیح شوند (برای تصحیح فشار، فشار اتمسفر باید در زمان تزریق هر نمونه پایش شود) یا
- کالیبراسیون آنالیزr بلاfacسله قبل یا بعد از، آنالیز هر جزء

کالیبراسیون را می‌توان برای مخلوطهای چند جزئی شامل تمام اجزاء یا مخلوطهای دوتایی (در ماتریس متان) برای هر جزء منفرد یا هر دو استفاده کرد. مزیت روش آخر این است که تاثیر تجهیزات دستگاهی حداقل می‌شود به این معنی که همه اجزاء به طور مستقل اندازه‌گیری شده و به هم پیوسته نمی‌شوند. اگرچه استفاده از مخلوطهای دوتایی تنها در صورتی توصیه می‌شود که شرایط اتمسفری پایدار بوده یا فشار تصحیح شود.

پ-۲ محاسبه کسرهای مولی اجزاء فرآیند شده

در روش تفاضل از متان، تمام اجزاء به استثنای متان اندازه‌گیری می‌شوند. استفاده از این روش برای موارد زیر قابل کاربرد است:

- آنالیز بر اساس آنالیز جزء به جزء انجام شود (به عنوان مثال تمام اجزاء از یک سیستم تزریق در سیستم آنالیز اندازه‌گیری نمی‌شوند)
- استانداردهای چند جزئی حاوی مقادیر بزرگ کسر مولی متان مورد نیاز، در دسترس نباشد.

کسرهای مولی تفاضل از متان با استفاده از معادله پ-۱ و پ-۲ محاسبه می‌شوند:

$$x'_i = x_i^* \quad \text{زمانی که } i \neq 1 \text{ (متان)} \quad (\text{پ-۱})$$

و

$$x'_1 = 1 - x_{oc} - \sum_{i=2}^{n_t} x_i^* \quad (\text{پ-۲}) \text{ برای متان}$$

پیوست ت
(الزامی)
فاکتورهای پاسخ نسبی

ت-۱ فاکتورهای پاسخ نسبی برای آشکارسازهای یونیزاسیون شعله (FIDs) در آشکارساز FID، فاکتورهای پاسخ نسبی به صورت نسبت تعداد کربن جزء مرجع به تعداد کربن جزء نمونه محاسبه می‌شود. مقادیر فاکتورهای پاسخ FID برای اجزاء مرجع پروپان و n-بوتان (بند ۱۱ پیوست خ) در جدول ت-۱ ارائه شده است.

جدول ت-۱- فاکتورهای پاسخ نسبی

فاکتور پاسخ نسبت به		جزء
n-بوتان	پروپان	
۱/۳۳۳	۱/۰۰۰	پروپان
۱/۰۰۰	۰/۷۵۰	n-بوتان (متیل پروپان)
۱/۰۰۰	۰/۷۵۰	n-بوتان (بوتان)
۰/۸۰۰	۰/۶۰۰	پنتان
۰/۶۶۷	۰/۵۰۰	هگزان
۰/۵۷۱	۰/۴۲۹	هپتان
۰/۵۰۰	۰/۳۷۵	اکтан
۰/۶۶۷	۰/۵۰۰	بنزن
۰/۶۶۷	۰/۵۰۰	سیکلوهگزان
۰/۵۷۱	۰/۴۲۹	متیل سیکلوهگزان
۰/۵۷۱	۰/۴۲۹	تولوئن

از فاکتورهای پاسخ دیگری غیر از مواردی که در جدول ت-۱ فهرست شده‌اند می‌توان با توجیه قبلی استفاده کرد.

ت-۲ فاکتورهای پاسخ نسبی برای آشکارسازهای هدایت گرمایی (TCDs) در آشکارساز TCD فاکتورهای پاسخ نسبی از یک رابطه ساده مربوط به تعداد کربن هر جزء یا جرم مولی نسبی تبعیت نمی‌کند و ممکن است با توجه به نوع دستگاه‌ها تغییر کنند به ویژه در مواردی که آرایش تجهیزات دستگاه مختلف باشد. برای یک کاربرد خاص، فاکتورهای پاسخ را می‌توان با استفاده از CRMs مناسب تعیین کرد. در صورتی که CRMs‌ها در دسترس نباشند می‌توان از آنالیز نمونه با استفاده از FID بند ت-۱ آن‌ها را تعیین کرده و مجدداً با استفاده از TCD تعیین شوند. ترکیب را از آنالیز FID محاسبه کرده و سپس برای محاسبه فاکتورهای پاسخ نسبی TCD استفاده کرد. تعدادی از داده‌های تجربی در جدول ت-۲ ذکر شده است.

جدول ت-۲- داده‌های فاکتور پاسخ تجربی

فاکتور پاسخ (نسبت به پروپان)	جزء
۰/۷۵	نئو پنتان (۲.۲ دی متیل پروپان)
۰/۷۳	ایزوپنتان (۲ متیل بوتان)
۰/۷۳	-پنتان (پنتان)
۰/۶۴	-هگزان(هگزان)

ممکن است از فاکتورهای پاسخ دیگری غیر از مواردی که در جدول ت-۲ فهرست شده، با توجیه قبلى استفاده شود.

پیوست ث
(اطلاعاتی)
آزمون برای داده‌های خارج از محدوده

در هر دسته داده، نتایج منفردی که با سایر داده‌ها سازگاری ندارند ممکن است وجود داشته باشند. این داده‌ها به عنوان داده‌های خارج از محدوده یا سرگردان محسوب می‌شوند و تحت شرایط صحیح از دسته داده‌ها حذف می‌شوند.

در ابتدا داده‌ها برای شناسایی مشکلاتی نظیر خطاهای حاصل از یادداشت کردن بازرگانی می‌شوند. قبل از اینکه اولین نتایج از گاز آزمون جدید ثبت شوند، ترتیب انجام آزمون نیز بازبینی می‌گردد مانند مواردی که گاز آزمون قبلی به طور کامل از سیستم پاک نشده باشد.

پس از اعمال آزمون‌های آماری (برای مثال آزمون‌های گرابس^۱ برای اطلاعات بیشتر به یادآوری رجوع کنید) استفاده دقیق و با فهم کامل در مورد زمینه انجام اندازه‌گیری‌ها، مد نظر است. حذف یک داده خارج از محدوده از دسته داده‌ها سبب اصلاح انحراف استاندارد خواهد شد و سبب شود که دسته داده‌ها به طور آشکاری کوچک‌تر از دسته داده‌های مجاور حاصل از گازهای مشابه درین همان دوره آزمون شود. در چنین مواردی داده خارج از محدوده درون دسته کاملاً مشخص است اما دسته داده حاوی این داده خارج از محدوده، با دسته داده‌های مجاور ناسازگار نیست. یک کاربر با تجربه با دانش کامل در این زمینه ممکن است این مقدار را کنار بگذارد و فرض صرفنظر کردن از این داده را معقول بداند.

مشکل موجود در زمان آزمون داده‌های خارج از محدوده این است که آزمونی که برای داده‌های شامل یک نتیجه نادرست به خوبی کار می‌کند برای موقعی که تعداد خارج از محدوده‌ها دو یا بیشتر است، شکست می‌خورد. بعلاوه، در مواردی که دو داده خارج از محدوده وجود دارد، در مورد دو داده خارج از محدوده لازم است که آزمون داده‌ها در حالتی که یک داده پایین و یک داده بالا است با آزمونی که هر دو داده بالا یا پایین هستند، متفاوت باشد. بازرگانی دقیق داده‌ها و دانش لازم در مورد چگونگی استخراج داده‌ها بسیار مهم است. یادآوری- اطلاعاتی جزئی تر در مورد آزمون‌های خارج از رده آماری در بند ۴، ۳ و ۱۷ کتابنامه بیان شده است.

پیوست ج

(الزامی)

تصحیح فشار در حین کالیبراسیون و آنالیز نمونه

ج-۱ ملاحظات کلی

در آنالیز گاز طبیعی، یکسان کردن فشار لوب نمونه با فشار اتمسفر قبل از تزریق محتویات لوب نمونه به ستون(ها) متداول است. این کار با توقف نمونه یا جریان گاز کالیبراسیون از بین لوب نمونه کمی قبل از تزریق انجام می شود. همان گونه که حجم و دمای لوب نمونه را می توان ثابت در نظر گرفت، مقدار مواد موجود در لوب نمونه نیز به فشار نمونه در لوب وابسته است. اگرچه آشکارسازهای مورد استفاده برای آنالیزهای گاز طبیعی (TCDs و FIDs) مستقل از فشار اتمسفر هستند.

تصحیح سیگنال آشکارساز، حاصل از فشار در لوب نمونه در حین تزریق P_{ref} ، به فشار مرجع P_{inj} ، یعنی خارج قسمت دو فشار یعنی P_{inj}/P_{ref} است. برای راحتی فشار مرجع اغلب ۱۰۱,۳۲۵ کیلوپاسکال انتخاب می شود.

اگر نمونه یا جریان گاز کالیبراسیون قبل از تزریق متوقف نشد فشار در تزریق قدری بالاتر از فشار اتمسفر خواهد شد و بنابراین تصحیح یک تقریب خواهد بود، در این صورت از فشار بیش از اتمسفر صرفنظر می شود. در این مورد توصیه می شود جریان طوری ثابت نگه داشته شود که فشار اضافی ثابت باقی بماند.

ج-۲ نرمالیزاسیون

روش اجرایی شرح داده شده در بالا در کروماتوگرافی گازی برای آنالیز گاز درست است. نتیجه عددی این روش اجرایی در بسیاری از موارد شبیه به روش اجرایی نرمالیزاسیون برای تصحیح کسرهای مولی منفرد است. به طوری که جمع کسرهای مولی یک است، می باشد. از آنجا که معمولاً اثرات کوچکتر دیگری وجود دارد که اندازه نمونه را تغییر می دهد، بنابراین انجام نرمالیزاسیون بعد از تصحیح فشار لازم است.

ج-۳ کالیبراسیون

در حین کالیبراسیون، ارتباط بین پاسخ و کسر مولی با آنالیز CRMs تعیین می شود. برای انجام کالیبراسیون صحیح و محاسبه ضرایب، لازم است که پاسخهای تجزیهای با کسرهای مولی مختلف با همدیگر قابل مقایسه باشند. به دلیل اینکه روش اجرایی کالیبراسیون بیش از چند دقیقه زمان می گیرد و در مورد کالیبراسیون چند سطحی با آنالیزهای گاز مرجع چندتایی (گاهی اوقات چندین ساعت) ممکن است فشار اتمسفر به طور قابل ملاحظه ای تغییر کند. بنابراین اعمال تصحیح فشار بسیار مهم است.

برای هر دسته از داده های خام، فشار اتمسفر در زمان تزریق، P_{inj} ، اندازه گیری می شود. سپس تمام پاسخهای خام با ضرب شدن در P_{ref}/P_{inj} به فشار استاندارد تصحیح می شوند.

ج-۴ آنالیز نمونه

اندازه گیری فشار می تواند سبب تشخیص و تنظیم اختلافات در فشار نمونه (به عنوان مثال در حالت اتمسفری) بین آنالیز نمونه و کالیبراسیون شود که این کار از طریق ضرب مقدار پاسخ و مقدار محاسبه شده

در P_{ref} / P_{ing} انجام می‌شود. در این صورت جمع کسرهای مولی خام نسبت به قبل از تصحیح فشار، به مقدار یک نزدیک‌تر خواهد بود.

اگرچه انجام نرمالیزاسیون در مواردی که کسر مولی نرمالیزه شده x_i ، از کسر مولی خام، x_i^* حاصل می‌شود، لازم است و مطابق معادله (ج-۱) است:

$$x_i = \frac{\frac{x_i^* \times p_{ref}}{p_{inj}}}{\sum \frac{x_i^* \times p_{ref}}{p_{inj}}} \quad (\text{ج-۱})$$

بنابراین فشار مرجع، P_{inj} ، از معادله حذف می‌شود.

ج-۵ روش اجرایی برای عدم قطعیت تصحیح فشار

این بند تنها زمانی به کار می‌رود که این استاندارد برای محاسبه عدم قطعیت‌های کسرهای مولی اجزاء بر طبق استاندارد ملی ۹۱۰۳-۲ استفاده شود.

اگر تزریق محتویات لوپ نمونه به ستون در فشار اتمسفر انجام شود و کالیبراسیون مورد نیاز به معنای تغییرات احتمالی فشار باشد در این صورت فشار اتمسفر باید اندازه‌گیری شود. این اندازه‌گیری فشار عاری از خطای نمی‌باشد بنابراین مهم است که عدم قطعیت به طور صحیح محاسبه شود (فشار مرجع انتخاب شده دارای عدم قطعیت نمی‌باشد).

پیوست ج
(اطلاعاتی)

نرم افزار مناسب برای آنالیز رگرسیون حداقل مربعات عمومی

ج-۱ ملاحظات کلی

سه برنامه نرم افزاری شرح داده شده در زیر برای انجام آنالیز حداقل مربعات عمومی که در استانداردهای ISO 6974 و ISO 6143 توصیف شده‌اند مناسب هستند. بسته‌های نرم افزاری دیگری به صورت تجاری در دسترس هستند و می‌توان از آن‌ها برای انجام آنالیز GLS استفاده کرد، اما لازم است توسط کاربر صحه‌گذاری شوند.

ج-۲ XLGENLINE

XLGENLINE یک برنامه بر اساس نرم افزار MS-Excel است که در ابتدا برای استفاده در آزمایشگاه فیزیک محلی انگلیس (NPL)^۱ توسعه داده شد. برنامه تطبیق منظم GLS یا OLS انجام می‌دهد و بطور اتوماتیک مقادیر نامشخص عدم قطعیت مربوطه، داده‌های تطبیق داده شده، مقدار تطبیق مناسب و انحرافات باقیمانده را به صورت خروجی می‌دهد. نمایش ترسیمی انحرافات باقیمانده و انحرافات تطبیقی نیز ایجاد می‌شوند.

برنامه به صورت زیر تایید می‌شود:

- آزمون دسته بزرگی از هر دو داده تجربی و محاسباتی؛
- مقایسه با B-LEAST (به بند ج-۳ رجوع شود) و نسخه Matlab قبلی برنامه (XLGENline)؛
- آزمون توسط متخصصین محاسبات و ریاضی و حتی در NPL

نسخه‌های از XLGENline به طور رایگان از پایگاه NPL قابل دریافت است:

(www.npl.co.uk/content/conform/28)

ج-۳ B-LEAST

B-LEAST برنامه‌ای بر اساس سیستم عامل MS-DOS است که برای استفاده در استاندارد بند ۱-۲ ISO 6143 توسط موسسه فدرال برای تحقیقات مواد و آزمون (BAM)^۲ توسعه داده شده است. برنامه (در Power BASIC نوشته شده و به صورت فایل اجرایی گردآوری شده) به صورت منظم تطبیق GLS انجام داده و داده‌های خروجی مشابه XLGENline می‌دهد. همچنین رسم تابع تطبیقی به شکل ترسیمی را امکان‌پذیر می‌کند.

برنامه به صورت زیر تایید می‌شود:

- آزمون دسته بزرگی از هر دو داده تجربی و محاسباتی؛
- مقایسه با نتایج شبیه سازی (سیمولیشن) مونت کارلو؛
- مقایسه نتایج با محاسبات مشابه گزارش شده در انتشارات علمی؛

1-National physical laboratory

2-Germany's Federal Institute for Materials Research and Testing

- آزمون توسط متخصصین کمیته فنی آنالیز گازها ایزو، ISO/TC158 نسخه‌هایی از DIN در B-LEAST ، بدنه استاندارد سازی آلمان در دسترس هستند.

ج ۴- Gas Tools

برنامه‌ای اضافه شده به MS-Excel (نوشته شده در VBA) است. این برنامه دارای محدوده محاسبات عددی- شامل تطبیق GLS و OLS و شبیه سازی مونت کارلو است. برنامه به صورت زیر تایید می‌شود:

- آزمون دسته‌ای از هر دو داده تجربی و محاسباتی;
- مقایسه نتایج با محاسبات مشابه گزارش شده در انتشارات علمی;
- مقایسه نتایج با نتایج XLGENline و B-LEAST ;
- آزمون توسط متخصصین کمیته فنی گاز طبیعی ایزو، ISO/TC193;

نسخه‌هایی از Gas Tools از خدمات صنعتی GL انگلستان^۱ در دسترس هستند.

(تماس: gasvle@gl-group.com)

ج-۵ رفع مسئولیت

اگرچه مقررات برنامه‌های بالا (و فایل‌های آزمون مربوطه) به خوبی ایجاد شده‌اند، نشانه هیچ ضمانتی برای استفاده از آن‌ها در سایر کاربردهای تجاری یا قراردادی وجود ندارد و هیچ تضمینی که عاری از خطا باشند وجود ندارد. اگرچه این نرم افزارها دارای آزمون مشخصی بوده و دارای خطای مشخصی در زمان انتشار نمی‌باشند.

پیوست ح (اطلاعاتی)

استفاده از نمودارهای کنترلی

برای تعیین رضایت‌بخش بودن سیستم کروماتوگرافی می‌توان از نمودارهای کنترلی استفاده کرد. پارامترهای مناسب سیستم برای پایش، زمان‌های نگهداری جزء (RT) و فاکتورهای پاسخ نسبی (RRF) هستند. روش اجرایی به صورت دوره‌ای است: به عنوان مثال روزانه، تزریق مخلوط گاز با ترکیب ثابت و انجام تعداد n تزریق پی‌درپی، به‌طور نمونه ۵ تزریق می‌باشد. انحراف استاندارد و میانگین پارامترها مثبت می‌شوند و با خطوط کیفیت نمودار کنترل مقایسه می‌شوند. نمودار، زمان بر حسب پارامتر مقدار را نشان می‌دهد و شامل ۵ خط می‌باشد: متوسط (مقدار هدف)، مرزهای هشدار پایین‌تر و بالاتر، مرزهای بازه عمل پایین‌تر و بالاتر. اگر پارامترها بین مرزهای بازه اخطار باشند، آن‌گاه سیستم به طور رضایت‌بخشی بین مرزهای هشدار و مرزهای بازه عمل کار خواهد کرد (هر چند که اگر، پارامترها به‌طور مداوم در یک سمت خط متوسط باشند، در این مورد لازم است تحقیقات بیشتر انجام شود). در بین مرزهای هشدار و مرزهای بازه عمل، اگر سیستم به‌طور رضایت‌بخش رفتار نکند، هیچ عملی در ابتدا انجام نمی‌شود. برای داده‌های خارج از مرزهای بازه عمل، برای تصحیح سیستم بلافارسله اقدام می‌شود.

به منظور ایجاد نمودار کنترل (تحت عنوان نمودار شووارت^۱، بند ۱۸ پیوست خ)، ضروری است که داده‌های سیستم را برای دوره‌ای که سیستم عملکرد رضایت‌بخشی دارد (به عنوان مثال روزانه یا ماهانه) جمع‌آوری شود. بنابراین داده‌ها برای تناوب‌های ω با n_l تزریق جمع‌آوری می‌شود. پارامترهای تمام اجزاء (RT یا PRF) برای ۱ تزریق برای ε تناوب، $P_{l,\varepsilon}$ ($l = 1, \dots, n_l$, $\varepsilon = 1, \dots, \omega$) ثبت می‌شوند. انحراف استاندارد و میانگین برای هر تناوب توسط معادلات ح-۱ و ح-۲ محاسبه می‌شود.

$$\mu_\varepsilon = \frac{1}{n_l} \sum_{l=1}^{l=n_l} p_{l,\varepsilon} \quad (ح-1)$$

$$s_\varepsilon^2 = \frac{1}{(n_l - 1)} \sum_{l=1}^{l=n_l} (p_{l,i} - \mu_\varepsilon)^2 \quad (ح-2)$$

انحرافات استاندارد و میانگین این مقادیر در دوره‌های زمانی، برای برقراری مقدار هدف و خطوط کنترل به‌گونه‌ای که در معادلات ح-۳ و ح-۴ ارائه شده، استفاده می‌شوند.

$$\mu_o = \frac{1}{\omega} \sum_{\varepsilon=1}^{\varepsilon=\omega} \mu_\varepsilon \quad (ح-3)$$

$$s_\mu^2 = \frac{1}{(\omega - 1)} \sum_{\varepsilon=1}^{\varepsilon=\omega} (\mu_\varepsilon - \mu_o)^2 \quad (ح-4)$$

عموماً خطوط اخطار در $\mu_0 \pm 2S_\mu$ و خطوط عمل در $\mu_0 \pm 3S_\mu$ می‌باشند.

1- Shewhart chart

در عمل سیستم‌های کروماتوگرافی تکرارپذیری بسیار خوبی نشان می‌دهند که یک محدوده خیلی باریک بین خطوط عمل حاصل می‌کنند، در حالی که محدوده‌های وسیع‌تر از موارد بالا، نیز مناسب هستند. این محدوده‌ها لازم است که در یک تناوب زمانی طولانی‌تر برقرار شوند.

**پیوست خ
(اطلاعاتی)
کتابنامه**

- ۱- استاندارد ملی ایران به شماره ۹۱۰۰، سال ۱۳۸۴: گاز طبیعی - دستورالعمل نمونهبرداری
 - ۲- استاندارد ملی ایران به شماره ۱۸۲۶۵، سال ۱۳۹۳: جایجایی گازهای کالیبراسیون و مخلوطهای گازی - دستورالعمل
 - ۳- استاندارد ملی ایران به شماره ۱۷۴۴۲-۱، سال ۱۳۸۳: روش‌های صحت اندازه‌گیری و نتیجه قسمت ۱- اصول کلی و تعاریف
 - ۴- استاندارد ملی ایران به شماره ۱۷۴۴۲-۲، سال ۱۳۸۴: روش‌های صحت اندازه‌گیری و نتیجه قسمت ۲-روش اساسی تعیین روش استاندارد اندازه‌گیری تکرارپذیری و تجدیدپذیری
 - ۵- استاندارد ملی ایران به شماره ۹۱۰۳-۲، سال ۱۳۹۲: گاز طبیعی-تعیین ترکیب و عدم قطعیت مربوطه بوسط کروماتوگرافی گازی قسمت ۲
 - ۶- استاندارد ملی ایران به شماره ۹۱۰۳-۳، سال ۱۳۸۳: تعیین هیدروژن، هلیم، اکسیژن، نیتروژن، کربن دی اکسید و هیدروکربن‌های تا C₈ با استفاده از دو ستون فشرده
 - ۷- استاندارد ملی ایران به شماره ۴۷۲۳، سال ۱۳۷۸: واژه‌نامه اندازه‌شناسی - مفاهیم پایه و عمومی و اصطلاحات مربوط
- [8] Vargha, 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.
- [9] Recommendation INC-1 (1980), Expression of experimental uncertainties
- [10] ISO Guide 35, Reference materials — General and statistical principles for certification.
- [11] ISO Guide 34, General requirements for the competence of reference material producers.
- [12] ISO Guide 31, Reference materials — Contents of certificates and labels.
- [13] ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology-Basic and general concepts and associated terms (VIM).
- [14] ISO 6142, Gas analysis- Preparation of calibration gas mixtures - Gravimetric method
- [15] Draper, N. R. and SMith, h., Applied Regression Analysis, 3rd edition, Wiley, New York, 1998.
- [16] Kaiser, r., Gas Phase Chromatography, Part 3, Butterworths, London, 1963.
- [17] ISO 5479, Statistical interpretation of data- Tests for departure from the normal distribution.
- [18] ISO 8258, Shewhart control charts.
- [19] ISO 6974-4, Natural gas- Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography- Part 4: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C₁ to C₅ and C₆₊ hydrocarbons for a laboratory and on-line measuring system using two columns.
- [20] ISO 6974-5, Natural gas- Determination of composition with defined uncertainty by gas Chromatography- Part 5: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C₁ to C₅ and C₆₊ hydrocarbons for a laboratory and on-line process application using three columns.
- [21] ISO 6974-6, Natural gas- Determination of composition with defined uncertainty by gas Chromatography- Part 6: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and C₁ to C₈ hydrocarbons using three capillary columns.