



中华人民共和国国家标准

GB/T 27894.1—2020/ISO 6974-1:2012
代替 GB/T 27894.1—2011

天然气 用气相色谱法测定组成和计算 相关不确定度 第 1 部分：总导则和组成计算

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

(ISO 6974-1:2012, IDT)

2020-09-29 发布

2021-04-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言 I

引言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 符号 4

5 分析原则 5

6 分析过程 6

7 控制图..... 17

8 试验报告..... 17

附录 A（资料性附录） ISO 6974-3:2000～ISO 6974-6 分析方法的应用范围和色谱条件比较 18

附录 B（资料性附录） 架桥组分和归一化方法 20

附录 C（资料性附录） 甲烷差减法 25

附录 D（规范性附录） 相对响应因子 26

附录 E（资料性附录） 异常值的判定 28

附录 F（规范性附录） 校准和样品分析中的压力修正 29

附录 G（资料性附录） 广义最小二乘回归分析的适用软件 30

附录 H（资料性附录） 控制图的使用..... 32

参考文献 33

前 言

GB/T 27894《天然气 用气相色谱法测定组成和计算相关不确定度》分为 6 个部分：

- 天然气 用气相色谱法测定组成和计算相关不确定度 第 1 部分：总导则和组成计算；
- 天然气 用气相色谱法测定组成和计算相关不确定度 第 2 部分：不确定度计算；
- 天然气 在一定不确定度下用气相色谱法测定组成 第 3 部分：用两根填充柱测定氢、氮、氧、氮、二氧化碳和直至 C_8 的烃类；
- 天然气 在一定不确定度下用气相色谱法测定组成 第 4 部分：实验室和在线测量系统中用两根色谱柱测定氮、二氧化碳和 C_1 至 C_5 及 C_6^+ 的烃类；
- 天然气 在一定不确定度下用气相色谱法测定组成 第 5 部分：实验室和在线工艺系统中用三根色谱柱测定氮、二氧化碳和 C_1 至 C_5 及 C_6^+ 的烃类；
- 天然气 在一定不确定度下用气相色谱法测定组成 第 6 部分：用三根毛细色谱柱测定氢、氮、氧、氮、二氧化碳和 C_1 至 C_8 的烃类。

本部分为 GB/T 27894 的第 1 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 27894.1—2011《天然气 在一定不确定度下用气相色谱法测定组成 第 1 部分：分析导则》。本部分与 GB/T 27894.1—2011 相比，主要技术变化如下：

- 修改了标准名称；
- 修改了范围(见第 1 章,2011 年版的第 1 章)；
- 修改了规范性引用文件(见第 2 章,2011 年版的第 2 章)；
- 增加了术语定义(见第 3 章,2011 年版的第 3 章)；
- 修改了符号和下标(见第 4 章,2011 年版的第 4 章)；
- 修改了分析原理部分(见第 5 章,2011 年版的第 5 章)；
- 删除了材料、仪器、特性要求、取样章节(见 2011 年版的第 6、7、8、9 章)；
- 修改了分析步骤(见第 6 章,2011 年版的第 10 章)；
- 修改了典型分析方法特性比较(见附录 A,2011 年版的附录 A)；
- 修改了控制图表的使用(见附录 H,2011 年版的附录 B)；
- 增加了架桥组分和归一化方法介绍(见附录 B)；
- 增加了甲烷差减法(见附录 C)；
- 增加了 FID、TCD 的相对响应因子数据(见附录 D)；
- 增加了对异常值的判定(见附录 E)；
- 增加了校准和样品分析中的压力修正(见附录 F)；
- 增加了广义最小二乘回归分析的适用软件介绍(见附录 G)。

本部分使用翻译法等同采用 ISO 6974-1:2012《天然气 用气相色谱法测定组成和计算相关不确定度 第 1 部分：总导则和组成计算》。与本部分中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

- GB/T 10628—2008 气体分析 校准混合气组成的测定和校验比较法(ISO 6143:2001, IDT)
- GB/T 27418—2017 测量不确定度评定和表示(ISO/IEC 指南 98-3:2008, MOD)
- GB/T 28766—2018 天然气 分析系统性能评价(ISO 10723:2012, IDT)

本部分做了下列编辑性修改：

——将“ISO 6974-3”修改为“ISO 6974-3:2000”；

——将“ISO 6974-5”修改为“ISO 6974-5:2000”。

本部分由全国天然气标准化技术委员会(SAC/TC 244)提出并归口。

本部分起草单位：中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司天然气研究院、大庆油田有限责任公司、中国石油天然气股份有限公司天然气销售分公司、中国石油天然气股份有限公司华北油田分公司、南京润道油液监测技术有限公司、中国石油天然气集团有限公司天然气质量控制和能量计量重点实验室、石油工业天然气质量监督检验中心。

本部分主要起草人：王伟杰、周理、罗勤、曾文平、常宏岗、李一枚、谭为群、韩慧、蔡黎、王晓琴、王微微、徐兆明、孙齐、陈琼陶、朱小平、张丽萍、罗志伟、王仙之。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 27894.1—2011。

引 言

ISO 6974 给出了天然气分析方法和计算组分摩尔分数及不确定度的方法。ISO 6974(所有部分)用于测定 H_2 、 He 、 O_2 、 N_2 、 CO_2 和烃类化合物,将其作为单个组分或一个组分族,例如将 C_5 以上(不含 C_5)的所有烃类化合物定义为 C_6^+ 。该方法适用于校准气体混合物、为气体热值和其他物性参数的计算提供气体组分数据和不确定数据等。ISO 6974-3:2000 及后续部分详细介绍了具体的应用方法。

GB/T 27894 的本部分给出了采用气相色谱法分析天然气的总导则,以及天然气组分摩尔分数测定的数据处理方法。

ISO 6974-2 给出了计算各个组分摩尔分数不确定度的步骤。

ISO 6974-3:2000 及后续部分给出了不同的气相色谱分析方法,包括日常实验室分析及在线工艺应用。本部分的附录 A 给出了 ISO 6974-3:2000 及后续部分分析方法的比较。

GB/T 27894 的本部分与 ISO 6974-3:2000 及后续部分给出的气相色谱分析方法结合使用,仅可计算组分摩尔分数。若需计算摩尔分数及不确定度,本部分还需结合 ISO 6974-2 及气相色谱分析方法。

GB/T 27894 的本部分给出了建立分析方法的所有基本步骤,包括分析结构概要,确定工作范围和建立分析程序。一旦工作范围确定,可评价确认各组分是下列哪种类型:

- 可通过直接测量分析的主要组分或组分族(直接测量组分);
- 采用间接方法如通过标准气体混合物中的其他参比组分获得测量结果的组分或组分族(间接测量组分);
- 摩尔分数可假设为常量的未测量组分(未测组分)。

GB/T 27894 的本部分给出了 3 种类型的操作方法:单次操作、采用架桥组分的多次操作、无架桥组分的多次操作。其中无架桥组分的多次操作是单次操作的一个特例。

GB/T 27894 的本部分中 5.5 给出了原始摩尔分数得到处理后摩尔分数的常规归一化方法。对于无架桥组分的多次操作方法,采用常规归一化计算出的不确定度结果偏保守。需要进行更准确的不确定度评估,可使用广义最小二乘法(GLS)代替归一化方法,该方法在附录 B 给出,在需结合 ISO 6974-2 计算不确定度的时候使用。此外还有其他方法计算处理后的摩尔分数,如甲烷差减法(参考附录 C)、数据协调法^[1]。

天然气 用气相色谱法测定组成和计算 相关不确定度

第 1 部分：总导则和组成计算

1 范围

GB/T 27894 的本部分给出了计算天然气组分摩尔分数的方法,规定了测定组分摩尔分数时处理数据的要求,适用于单次操作和多次操作方法,以及多点校正法或对分析仪进行性能评价后采用的单点校正法。本部分给出了所有组分摩尔分数原始数据和已处理数据(例如归一化处理)及其相关不确定度的处理过程,适用于处理天然气样品重复分析或单次分析得到的数据。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ISO/IEC 指南 98-3 测量不确定度 第 3 部分:测量不确定度的表示方法(GUM:1995)[Uncertainty of measurement—Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM: 1995)]

ISO 6143 气体分析 校准混合气组成的测定和校验比较法(Gas analysis—Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures)

ISO 10723 天然气 分析系统性能评价(Natural gas—Performance evaluation for analytical systems)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

响应 response

y

测量系统对某个组分的输出信号,以峰面积或峰高的形式表示。

3.2

参比组分 reference component

有证标准气体混合物(CRM)中作为参比物的组分(参考 3.10),用来校准 CRM 中不存在,但存在于样品中的其他类似组分的响应值。

注:例如 CRM 含有最高到正丁烷的烃,但不包含戊烷或更高组分,则 CRM 中的正丁烷可以作为样品中戊烷或更重组分的量化参比组分。参比组分通常有一个零截距的一阶响应函数,即一条通过原点的直线。

3.3

相对响应因子 relative response factor

K

样品组分 j 与参比组分通过同一检测器得出的摩尔响应比。

注 1: 火焰离子化检测器(FID)的相对响应因子通过参比组分与样品组分的碳数比计算而得(参考 D.1)。

注 2: 热导检测器(TCD)的相对响应因子通过实验获得(参考 D.2)。

3.4

其他组分 other components

气体样品中通过 ISO 6974(所有部分)的分析方法没有被测出的,和/或可被视为有恒定摩尔分数的组分。

3.5

组分族 group of components

摩尔分数很低的组分,单独测定困难或需要很长时间检测,可以作为一个族来检测。

注: 以上组分可以通过特殊的色谱技术来实现,比如反吹或者数据处理,例如对一连串的组分积分,把它们当作一个单一组分。

3.6

(测量)不确定度 uncertainty(of measurement)

测量不确定度是与测量结果关联的参数,用于表征合理赋予被测量值的分散性。

注 1: 该参数可以是一个标准偏差(或其给定的倍数)或给定置信度区间的半宽度。

注 2: 测量不确定度一般由若干分量组成。其中一些分量可根据一系列测量值的统计分布进行评定,并用实验标准偏差表征,而另一些分量则可根据经验或其他信息假设的概率分布进行评定,也用标准偏差表征。

注 3: 测量结果是被测量真值的最佳估计量。所有的不确定度分量包括由系统影响产生的分量,如与修正值和参考标准的分量,均对分散性有贡献。

[ISO/IEC 指南 98-3:2008,2.2.3]

3.7

标准不确定度 standard uncertainty

以标准偏差表示的测量不确定度。

[ISO/IEC 指南 98-3:2008,2.3.1]

3.8

合成标准不确定度 combined standard uncertainty

由在一个测量模型中各输入量的标准测量不确定度获得的输出量的标准测量不确定度。在数学模型中的输入量相关的情况下,当计算合成标准不确定度时应考虑协方差。

[ISO/IEC 指南 98-3:2008,2.3.4]

3.9

扩展不确定度 expanded uncertainty

合成标准不确定度与一个大于 1 的数字因子的乘积。

注 1: 测量结果的取值区间在被测量值概率分布中所包含的百分数,被称为该区间的置信概率或置信水平。

注 2: 为将置信水平与扩展不确定度定义的区间联系起来,需要对结果的概率分布及合成不确定度进行假设。区间的置信水平在假设的范围内是已知的。

注 3: 扩展不确定度也被称为总不确定度^[2]。

[ISO/IEC 指南 98-3:2008,2.3.5]

3.10

有证标准气体混合物 certified-reference gas mixtures; CRM

采用计量学上有效程序测定了一个或多个规定特性的标准气体混合物,并附有证书提供规定特性值及其不确定度和计量溯源性的陈述。

注 1: 上述定义基于 ISO 指南 35^[3],有证标准物质为广泛的定义,有证标准气体混合物更适用于本应用领域。

注 2: “值”的概念包括定性特性,如特征属性或序列。该特性的不确定度可用概率来表示。

注 3: 在 ISO 指南 34^[4]和 ISO 指南 35^[3]中也给出了标准物质生产和定值所采用的计量学上有效程序。

注 4: ISO 指南 31^[5] 给出了证书内容的导则。

3.11

工作测量标准 working measurement standard; WMS

工作测量标准是指用于日常校准或检定测量仪器或测量系统的测量标准。

[ISO/IEC 指南 99:2007^[6], 5.7]

注: ISO 6974 中, 工作测量标准即用于日常校准或质量核查的有证标准气体混合物(见 6.7)。

3.12

直接测量 direct measurement

通过与有证标准气体混合物的相同组分比较来确定单个组分和/或者组分族的测量方法。

3.13

间接测量 indirect measurement

用有证标准气体混合物中参考组分的相对响应因子来确定不存在于有证标准气体混合物的单个组分和/或者组分族的测量方法。

3.14

(测量结果的)重复性 repeatability(of results of measurements)

在相同测量条件下, 对同一个被测量进行连续多次测量所得结果之间的一致性。

注 1: 这些条件称为重复性条件。

注 2: 重复性条件包括: 相同的测量程序、相同的观测者、在相同的条件下使用相同的测量仪器、相同地点、在短时间
内重复测量。

注 3: 重复性可以用测量结果的分散性定量地表示。

[ISO/IEC 指南 98-3:2008, B.2.15]

3.15

工作范围 working range

所述方法中, 规定的有限摩尔分数范围。

3.16

原始摩尔分数 raw mole fraction

x^*

未将摩尔分数总和归一化的各个组分的摩尔分数。

注: 对摩尔分数总和进行归一化是标准化处理, 少数情况下, 甲烷可以使用差减法。

3.17

处理后摩尔分数 processed mole fraction

将摩尔分数总和归一化的各个组分的摩尔分数。

注: 对摩尔分数总和进行归一化是标准化处理, 少数情况下, 甲烷可以使用差减法。

3.18

架桥组分 bridge component

作为连接(架桥)不同分析操作获得的测量结果的组分。

注: 不同的操作可能是两个或多个进样器或多个检测器。

3.19

常规归一化 conventional normalization

通过对被测量组分做相同比例缩放并使原始摩尔分数总和修正为 1 的归一化方法。

注: 5.5 部分将详细介绍常规归一化方法。

3.20

均值归一化 mean normalization

通过对各个组分重复分析, 求得各个组分测量结果的平均值, 然后对平均值进行归一化的方法。

注: 6.9.2 部分的数据处理采用了该方法。

3.21

逐次归一化 run-by-run normalization

通过对各个重复分析结果进行单独归一化,然后求得各个归一化结果的平均值的方法。

注: 6.9.3 部分的数据处理采用了该方法。

4 符号

4.1 符号

a_z	——回归函数系数($z=0,1,2$ 或 3)
A	——由 Σ 和 B 构建的中间矩阵(见附录 B)
b_z	——回归函数参数($z=0,1,2$ 或 3)
b'_z	——经例行(或日常)校准修正后的回归函数参数(第一类分析)
\bar{b}_z	——回归函数参数的平均参数(在“均值归一化”法中)
B	——含约束条件的矩阵(见附录 B)
D	——中间矩阵(见附录 B)
H	——由 Y , D 和 Σ 构建的中间矩阵(附录 B)
k	——包含因子
K	——相对于参比组分的相对响应因子
n_{bc}	——架桥组分总数
$n_{du, bc}$	——所有架桥组分重复测量的总次数($\sum_{i=1}^{n_{bc}} [n_{du(bc_i)} - 1]$)(见附录 B)
$n_{du(...)}$	——(括号内架桥组分的)重复测量总次数(见附录 B)
n_i	——组分的总数(直接和间接,但是不包括“其他组分”)
n_t	——进样总次数(即响应总数)
p	——压力
P	——参数(见附录 H)
s	——标准偏差
T	——所有组分原始摩尔分数总和
$u(...)$	——(括号内的量的)标准不确定度
$U(...)$	——(括号内的量的)扩展不确定度
x	——归一化摩尔分数(见附录 C)
x^*	——原始摩尔分数
x'	——通过甲烷差减法计算的摩尔分数
x^+	——原始架桥摩尔分数(见附录 B)
\hat{x}	——(由校准曲线响应函数)调整后的摩尔分数
y	——特定被测物质的仪器响应
\bar{y}	——仪器响应平均值(在均值归一化方法中)
\hat{y}	——(由校准曲线响应函数)调整后的仪器响应
Y	——计算所有分析结果的原始摩尔分数的矩阵(见附录 B)
Z	——包含计算结果(架桥、归一化或架桥并归一化的摩尔分数)的矩阵(见附录 B)
$\bar{\delta}$	——非线性误差的分布平均值
μ	——平均值(见附录 H)
Γ	——拟合优度判定指标

- Σ ——输入数据的方差-协方差矩阵(见附录 B)
 ω ——周期总数(见附录 H)

4.2 下标

- bc ——架桥组分(bc_1, bc_2, \dots, bc_m , 架桥组分数 = n_{bc})
br ——架桥
cert ——有证书的(有证标准物质证书给出的)
corr ——修正后的(使用修正因子处理后的)
d1, d2 ——检测器(d1 和 d2 是相互独立的检测器)
i ——组分
ind ——通过间接测量分析的组分或组分族
inj ——进样时的大气压力
j ——气体标准物质/混合物
l ——进样器
norm ——归一化
o ——在基本(或基础)校准或性能评价时的初始(响应)
oc ——其他组分
ref ——标准(组分或压力)
wms ——工作测量标准
 ϵ ——周期(参考附录 H)(周期总数 = ω)

5 分析原则

5.1 一般要求

所有气体样品中的主要组分或组分族都是通过气相色谱法物理分离,将测量结果与相同条件下获得的校准数据进行比较来定量。因此,校准气体与样品气应该在同样条件下用同一测量系统进行分析。

天然气组分的定量分析可通过单操作或多操作方法(如架桥法)完成。分析仪器可以根据初始特性和所用的校准方法,选择上述方法中的一种。校准所有组分或部分组分通过相对响应因子间接获得之间也会有差别。由于处理后所有组分的摩尔分数之和需要等于 1,所以需进行归一化处理。

三种可用的操作方法在 5.2 中详细介绍。

注:通过单操作方法或多操作方法(是否使用架桥法)计算得到的摩尔分数不确定度不同。因此针对不同的应用条件要合理选择适当的操作方法。

5.2 操作方法

5.2.1 单操作

在单操作方法中,所有待测量样品均通过同一个进样器和同一个检测器测得。无架桥组分的多操作方法是单操作的一个特例,详见 5.2.3。

5.2.2 利用架桥组分的多个操作方法

多个操作方法是利用多个不同的系统(如多个进样器和/或检测器)对组分族进行检测。

利用架桥组分的多个操作方法与单个操作方法的重要区别是组分族间的样品量和/或检测器灵敏度不同。对于利用架桥组分的多个操作方法,通过在每个进样器/检测器系统测试同一组分(即架桥组分)获得不同族的组分结果。每次分析测试时计算出架桥组分的响应比值,通过调整在某一系统下的响应值使得响应比值与校准时的相等。通过该计算使得不同族间的响应值变化成为一个常数,然后可利

用单个操作方法中所用的归一化方法进行归一化处理。

选择的架桥组分应具有以下特点：

- a) 在每次分析测试中具有较好的精确度，两次测量结果中较低精确度的决定了架桥效果；
- b) 在每次分析测试中，架桥组分的测量结果不受其他组分的影响，无论是预期的还是偶然因素（例如空气中的氧气）；
- c) 在每次分析测试中架桥组分的响应与预期工作范围的关系接近于通过坐标原点的一次函数。

附录 B 介绍了一种可选择的利用拉格朗日乘法器的架桥方法。当架桥组分无法满足上述要求或者利用附录 B 的方法测量结果更好时，可以采用附录 B 的架桥方法。

5.2.3 无架桥组分的多个操作方法

无架桥组分的多个操作方法是在没有合适架桥组分条件下，利用不同系统（如多个进样器和/或检测器）对不同组分族进行检测。根据该部分内容，该方法是单个操作方法的一个特例，其数据处理与单个操作方法相同。

通常以无架桥组分的多个操作方法运行的系统包括快速气相色谱仪和微型气相色谱仪。

在该操作方法中采用常规归一化可能会产生计算的摩尔分数的保守不确定性。因此在采用该方法时要考虑是否能满足分析目的和要求。

5.3 操作模式

根据分析仪的初始特征和校准方法不同，可分为两种操作模式。

第一类分析模式：首先采用有证标准气体混合物进行多点校准，得到响应函数，再进行回归分析。然后利用响应函数计算该校准条件下样品中各组分的摩尔分数。该分析模式不产生非线性误差（见 6.9.4）。

第二类分析模式：假设一响应函数，依据工作测量标准进行例行校准，然后进行样品分析。假定的响应函数与真实函数相比会有误差，因此该模式下会产生非线性误差，该误差可通过 ISO 10723 中的多点性能评价方法进行评价（见 6.9.4）。

5.4 直接和间接测量组分

直接测量组分是指有证标准气体混合物中含有的可通过校准直接测量获得的组分。

间接测量组分是指有证标准气体混合物中不存在的但可以通过相对响应因子间接获得的组分。通过比较间接测量组分与有证组分的峰面积，采用合适的相对响应因子可计算得到其摩尔分数（见附录 D）。相对响应因子（其本身具有不确定度）增大了测量结果的不确定度。

5.5 归一化

归一化是指对所有待测组分的原始摩尔分数进行相同比例调整使其总和为 1 的处理方法。由于该方法的影响因素涉及所有组分（如周围环境压力变化、检测器漂移），因此其适用于不确定度与所有组分相关的天然气组分测量。

对一混合气组分含量为 n_i ，除去其他组分，其组分 i 的归一化摩尔分数由式(1)计算：

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

注：附录 B 中介绍了架桥和归一化的其他方法。

6 分析过程

6.1 一般要求

天然气组分的气相色谱法分析设定程序包括 6.2~6.9 中的一系列步骤，其中在步骤 4（参考 6.5）中

安装分析仪前选择合适选项。通过步骤4的设定程序,可进行初始多点校准(第一类分析模式),在后续分析过程中利用该校准结果进行测量,也可进行性能评价(第二类分析模式),其为单点校准,通过评价数据计算组分。在后续使用中,可能会需要重复进行初始校准和性能评价,例如当气体组分有重大变化超出分析器的校准/评价范围的情况下。

确定天然气各个组分的摩尔分数(及其相应的不确定度,见 ISO 6974-2)的完整步骤如图1和图2所示。

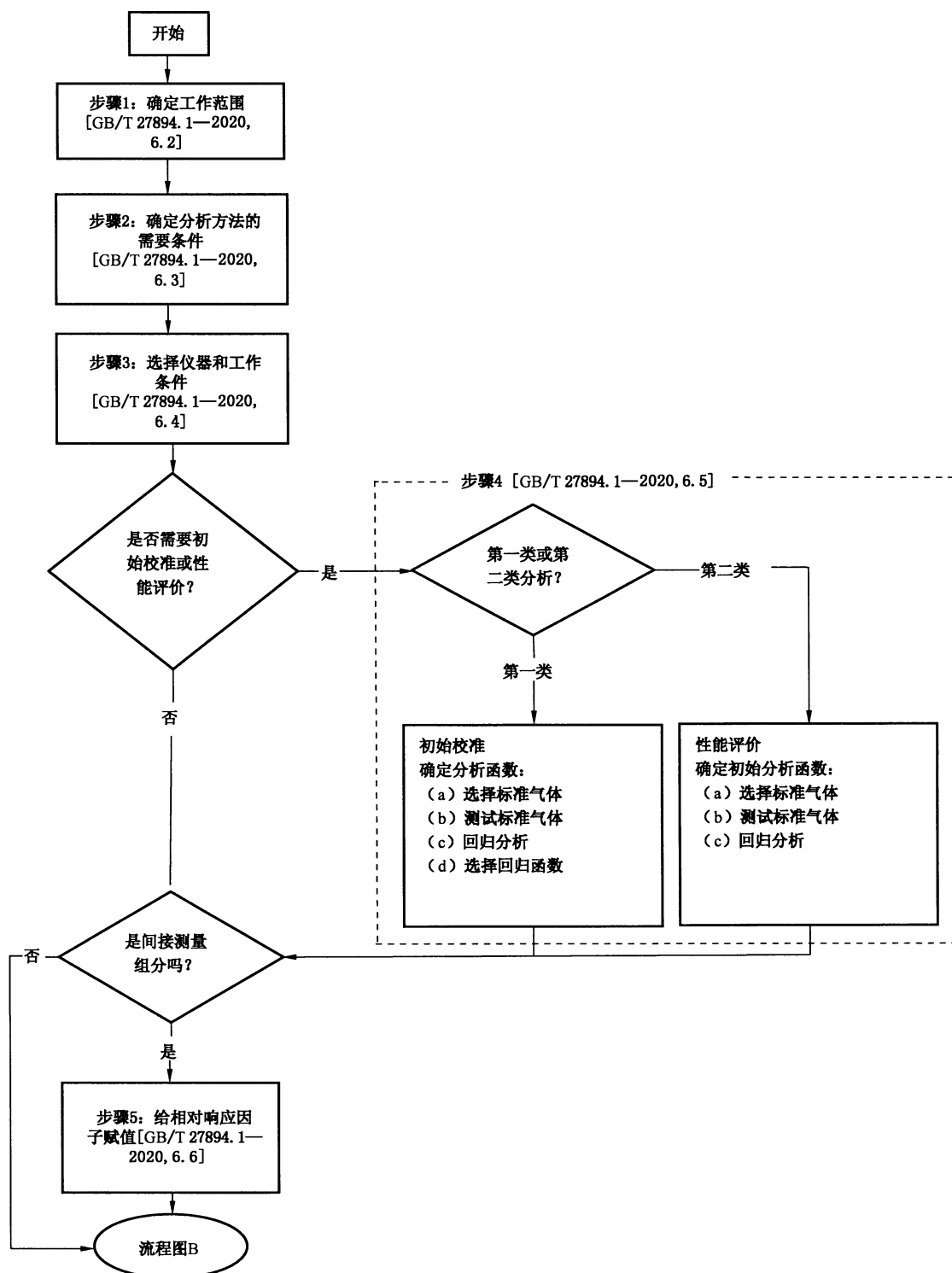


图1 根据 ISO 6974-2 确定摩尔分数(及其相应的不确定度)的过程:步骤 1-5

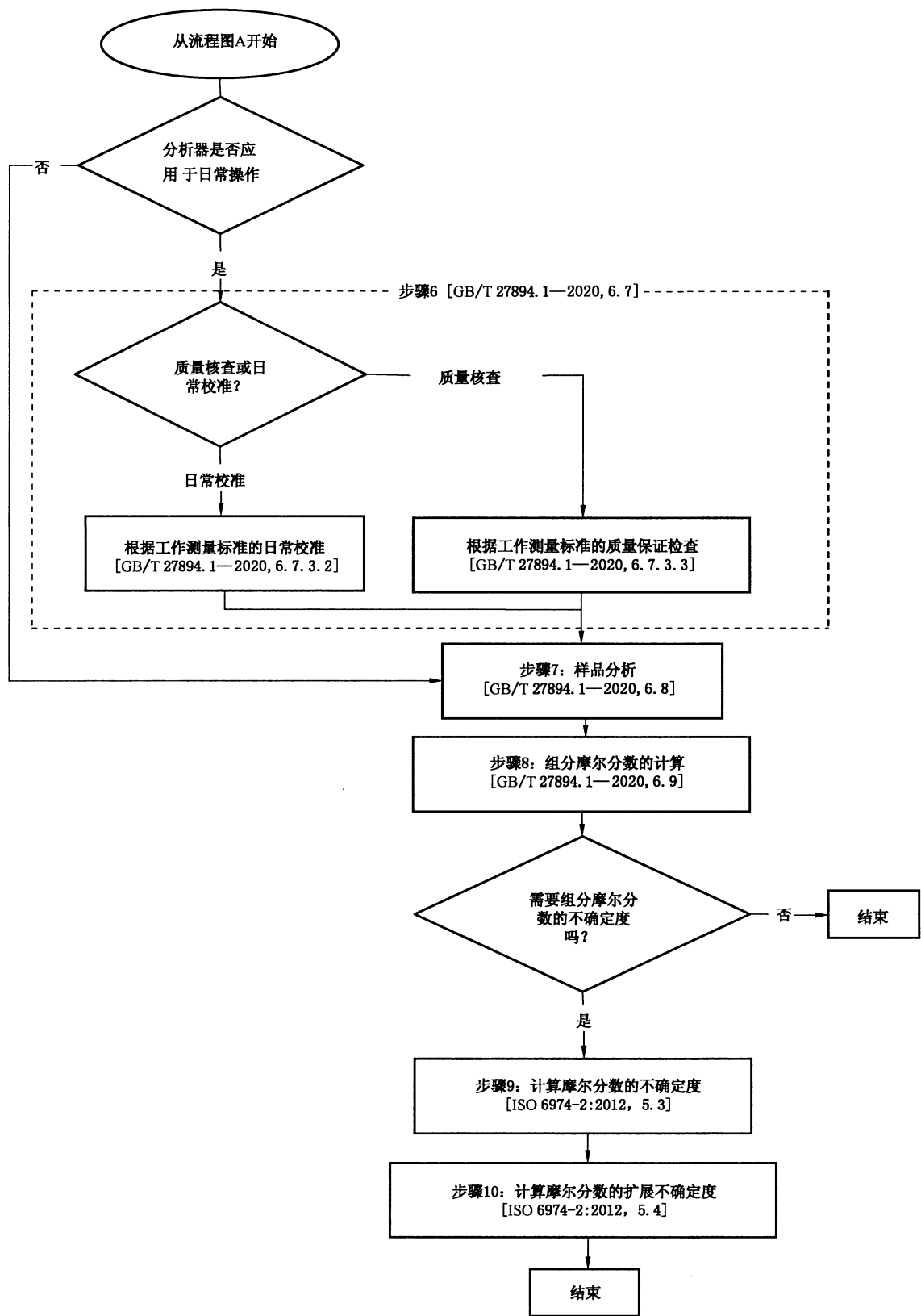


图2 根据 ISO 6974-2 的确定摩尔分数(及其相应的不确定度)的过程:步骤 6-10

6.2 步骤 1——确定工作范围

6.2.1 通过所有被测组分摩尔分数的最大值和最小值,以及估计未分析组分的摩尔分数来规定分析仪的工作范围。工作范围应考虑到待测气体组成可能发生的变化以及实际的应用需求。

6.2.2 气体组分可能发生的变化可通过以下方式进行评估:

- 通过可获取的历史数据确定;
- 可根据大量具有代表性的气体样品的延伸分析来确定,并考虑上游气体处理的可能的变化;
- 可参考由厂商交付或提供的产品的说明书。

6.2.3 工作范围由待分析气体组成的可能发生的变化决定,其对各个组分应满足:

- 工作范围的最小值不高于预估摩尔分数的最小值;
- 工作范围的最大值不低于预估摩尔分数的最大值。

6.2.4 其他未分析组分的摩尔分数可以根据历史数据或延伸分析获得。

6.3 步骤 2——确定分析方法的满足条件

分析方法主要包括以下几个方面:

- 由单个组分或摩尔分数范围确定直接测量组分及不确定度(如果需要);
- 由单个组分或摩尔分数范围确定间接测量组分及不确定度(如果需要);
- 确定待测组分族及不确定度(如果需要);
- 确定未测定的但摩尔分数为一常数的组分;
- 确定是否使用架桥组分进行多点操作方法(如果使用,选用何种组分作为架桥组分);
- 确定是否进行反吹;
- 识别干扰组分。

注: ISO 6974-3:2000 及其他后续部分规定了不同配置的实验室及在线测量系统对分析结果的典型不确定度要求。

6.4 步骤 3——设备和工作条件选择

选择必需的设备及工作条件。本部分采用的分析方法在 ISO 6974-3:2000 及后续部分中给出了详细规定。其他经过验证的合理方法也可代替使用。

选择样品处理和进样方法:

- 天然气样品储存于钢瓶中,钢瓶与气相色谱仪的气体取样阀连接;
- 从管道内对天然气连续取样,直接进入气相色谱仪取样口阀门,该方法主要用于代表性样品的取样。

ISO 10715 详细介绍了取样导则^[7]。

注: 当样品气压力降低时,注意避免重组分发生凝析。对校正用气体和气体混合物的处理参考 ISO 16664^[8]。

如果无需一级校准或性能评价,而且分析仪用于日常操作,则进行质量核查或日常校准 [见步骤 6 (6.7)]。

如果无需一级校准或性能评价,并且分析仪仅用于单次分析,则直接进行气体混合物分析 [见步骤 7 (6.8)]。

6.5 步骤 4——响应特性(一级校准或性能评价)

6.5.1 一般要求

对第一类分析模式,通过一级校准,确定各组分的分析函数系数 $b_{z,i}$ 。由于分析函数是确定的,因

此不产生非线性误差。对于日常操作,分析函数的系数可通过乘以一个缩放因子进行修正[见步骤 6(6.7)]。

对第二类分析模式,假设分析函数为一过零点的一阶函数(例如 b_0, b_2, b_3 为 0),分析函数根据工作测量标准定期更新[见步骤 6(6.7)]。该假设会产生非线性误差,通过性能评价可对其量级进行评估,必要情况下还可对计算的摩尔分数进行修正(参考 6.9.4)。若根据 ISO 6974-2 计算摩尔分数的不确定度,则在不确定度报告中也可能包括了非线性误差。

6.5.2 频率

初始校准或性能评价应在下列条件下进行:

- 供应商安装完初始系统后立刻进行;
- 更换系统的主要部件例如进样阀、色谱柱、检测器等之后立刻进行;
- 在系统无法通过自检后立刻进行[见步骤 6(6.7)];
- 在运行适当的时间例如 12 个月后立即进行。

6.5.3 选择标准气体

选择合适的有证标准物质用于确定回归函数。这取决于气相色谱仪系统的历史记录:

- 如果没有进行初始校准,或者没有等效程序建立的响应多项式时,那么应至少选择 7 种有证标准物质以满足回归曲线达到三阶;
- 当初始校准或者等效程序表明回归曲线可由一个一阶或二阶多项式函数来建模时,可选择合适的有证标准物质进行后续的初始校准。

若没有组分表现出高于一阶的响应,那么“合适”的有证标准物质通常可被认定为 3 种;同理,若没有组分表现出高于二阶的响应,那么“合适”的有证标准物质通常可被认定为 5 种。

针对各组分的工作范围选择合适的有证标准气体(如 6.2 中定义所示)。该有证标准物质应该是一系列的多组分混合物,每一种均含有不同摩尔分数的全部组分。

所选的有证标准物质可能是有一定不确定度的多组分或二元混合物,同时应始终符合实验目的(见 ISO 6143 和 ISO 6142^[9]),即各组分的不确定度应足够小,从而在通过全部不确定度的计算后,最终可得到一个最小的不确定度偏差。

注:使混合物中所有组分均达到目标的最高值或最低值是不可能的。因此,大多数的多组分有证标准物质与“真正”的天然气体混合物组成是不同的。但事实说明这些气体混合物能稳定的储存和使用,就不会影响后续的实验过程。

有证标准气体混合物通常提供扩展不确定度,由包含因子 k 计算得到,通常情况下 k 等于 2。

6.5.4 测定标准气体

分析各个有证标准物质。针对每样标准气体,需要至少进行 10 次分析来确保平均响应数据和其标准不确定度达到目标要求。

注:在本节中提到的不确定度并未在这部分应用,而会在 ISO 6974-2 用于测定摩尔分数的不确定度时进行应用。

根据重复测量的次数,一个平均值的“不确定度的不确定度”(比如一个平均值的标准偏差的相对标准偏差)会十分大,比如 10 次测量后该值会达到 24%(见 ISO/IEC 指南 98-3:2008, E.4.3)。因此在测量一个平均值的标准偏差时,不推荐采用较少的重复测量次数。

针对每个组分在不同标准中所做的每个重复性实验得到的独立的响应数据进行制表。可能会通过使用一个合适的异常值测试手段对这些数据进行异常值排查(见附录 E)。如果检查到异常值,会对该数据进行调查;通常情况下异常值会被去除,除非有技术性的原因需要特意保留这个值。

6.5.5 回归分析

6.5.5.1 回归分析介绍

重点推荐使用广义最小二乘法。广义最小二乘法分析需确定要求输入数据的不确定度,以及对这些不确定度进行回归加权,该分析方法符合 ISO 6143。计算不确定度的同时,各组分的摩尔分数也可计算出来。若 ISO 6974-2 用于确定摩尔分数的不确定度,那么广义最小二乘法即可应用。

例如,若不需要确定组分摩尔分数的不确定度(符合 ISO 6974-2),那么应使用不确定度为 0(或者足够小)的广义最小二乘法分析或者普通最小二乘法。然而,尽管不需要组分摩尔分数的不确定度,只要条件允许依旧推荐已确定不确定度的广义最小二乘法。这提供了最可靠的组分摩尔分数确定方法。

6.5.5.2 广义最小不确定度分析

分析方程(初级校准)如式(2)所示:

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

校准方程(性能评估)如式(3)所示:

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

通过对以下输入数据进行回归分析,计算分析方程或校准方程的系数:

- 有证标准物质含量(表示为有证的摩尔分数), x_{cert} ;
- 有证标准物质含量的标准不确定度, $u(x_{\text{cert},i})$ (当根据 ISO 6974-2 计算不确定度时,需要此数据);
- 有证标准物质含量的平均响应, $\bar{y}_{\text{cert},i}$;
- 平均响应的标准不确定度, $u(\bar{y}_{\text{cert},i})$, 计算得到一系列获得的响应的平均值的标准误差(当根据 ISO 6974-2 计算不确定度时,需要此数据)。

如果对大气压力进行校正,在回归分析之前应使用合适的压力校正因子来纠正响应。附录 F 提供了大气压力校正的方法。

如果使用带架桥组分的多操作方法(见 5.2.2),可计算分析物含量的平均响应,针对各合适的组分,将来自第二个或随后检测器的响应平均值,乘以第一个检测器与第二或之后的检测器测得的架桥组分的响应值的比值,如式(4)所示:

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

如果需要,使用式(4)推到出的平均响应的标准不确定度即为派生数据集的标准误差平均值。

回归函数的参数可由回归分析计算得到。根据 6.5.5.1 的原理表述,可知重点推荐使用广义最小二乘法。附录 G 列出了使用合适的软件做以上分析的过程。

在一小部分特定环境下,不确定度的可接受范围可以相对较大。在这种情况下,原始组分的不确定度可经由普通最小二乘法计算得到。回归分析所产生的不确定度应按照 ISO/IEC 指南 98-3 规范。附录 H 概述了一种方法,其涉及有证标准物质固有不确定度的知识,以及校准曲线的分析和斜率。

对于不需要组分摩尔分数的不确定度的情况下(符合 ISO 6974-2),应使用不确定度为 0(或者足够小)的广义最小二乘法分析或者普通最小二乘法分析。即使不需要组分摩尔分数的不确定度,也依旧推荐尽可能地使用已定义不确定度的广义最小二乘法。这是最可靠的组分摩尔分数的测定方法。

6.5.5.3 普通最小二乘法分析

针对普通最小二乘法分析,只需确定 6.5.5.2 中定义的输入参数 $x_{\text{cert},i}$ 和 $y_{\text{cert},i}$ 。如果需要,应按照

6.5.5.2 中的描述进行大气压力校正和架桥。

使用合适的软件执行普通最小二乘法分析是被广泛应用的。

6.5.6 选择回归方程

多项式函数应用于回归分析。通过 ISO 6143 概述的过程(如果使用广义最小二乘法),或者应用合适的软件(如果使用普通最小二乘法)来确定其系数。

注 1: 这项分条款用于广义最小二乘法来确定回归方程。做一项统计检验可用普通最小二乘法,比如一项连续的 F-测试^[10]可以用于确定多项式函数的正确阶数。

在选择各组分的多项式阶数时应牢记以下假设:

- 给出了足够适合的数据的最简函数,应用于避免不必要的复杂的函数引起的仪器响应;
- 不同类型函数的校准点的最小数量。一阶函数为 3,二阶函数为 5,三阶函数为 7;
- 回归函数的曲率可为 2 阶或 3 阶项。如果没有函数满足,这说明方法或设备存在问题;
- 将计算出的摩尔分数与工作范围中响应的比值作图,若有最大或最小值说明存在问题。

应谨慎使用二阶及多阶函数。通常情况下,用于天然气分析的色谱仪(TCD 和 FID)具有线性响应特征。非线性响应常见于测定甲烷(源于过大摩尔分数引起的检测器过载),以及检测处于临界附近物质。

注 2: 使用单一有证标准物质进行仪器的初级校准并不能验证回归函数的正确形式。因此,该方法的使用不在 GB/T 27894 本部分的范围内。

通过以下的测试程序,可使第 i 组分在每个校准点达到良好的拟合。针对每个实验校准点 (x_i, y_i) ,均会计算出一个调整后的校准点 (\hat{x}_i, \hat{y}_i) ,类似于通过回归分析的副产物来确定回归函数。对标准气中真实分析物含量的预估,可通过调整后的校准点的坐标 \hat{x}_i 和 \hat{y}_i 来体现。通过建构,计算出的响应曲线穿过了调整后的校准点。如果每个校准点 $(l=1, 2, \dots, n_l)$ 均满足以下条件,那么所选择的响应模型即被认为与校准数据集兼容:

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

注 3: 在几乎所有的情况下,这相当于要求所计算的响应曲线穿过每一个实验“校准矩形”, $[x_{i,l} \pm ku(x_{i,l}), y_{i,l} \pm ku(y_{i,l})]$ 基于扩展不确定度 $U = ku$ 。本测试应用的包含因子为 $k = 2$ 。

如果模型验证测试失败,检查其他响应模型找到与校准数据集相兼容的模型,或者检查并修改校准数据。

为有效测试准回归函数的兼容性,可计算拟合优度 Γ , Γ 为测量坐标和调整后的校准点之间的加权差异的最大值 $(l=1, 2, \dots, n_l)$:

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

当 $\Gamma \leq 2$ 时,该函数成立。

如果可证实几个函数是成立的,应选择使用参数最少的函数。

用目测的方法检查每一个计算出的响应曲线。当满足校准点的本地检查未能检测出“突变”情况时,这种目测检查的方法却能够发现这种变化。这样的突变易于发生于多项式响应函数中,该突变与正常数值之间变化是不协调的。如果其中一个校准数据的不确定度非常小,那么容易导致另一种突变发生。而后,该校准点会被添加一个非常大的权重。结果会导致这条响应曲线被强制穿过这个与其他校准点并无相关的校准点。

6.6 步骤 5——相对响应因子

如果没有间接检测组分,该步骤可忽略。

附录 D 中给出了间接测量的多组组分的相对响应因子。比如,对于间接测量的 C_6^+ 组分,一个典型样品的扩展分析应用于量化 C_6^+ 和标准组分的总量,如丙烷、正丁烷。

对标准组分和一组已知响应的组分进行比较,可计算出相对响应因子。

注 1: 相对响应因子(存在固定不确定度)的使用增加了已测摩尔分数的不确定度。

注 2: 对 C_{n+} 应用“正常” C_n 异构体的相对影响因子会引入较大的系统误差,其中 n 代表碳原子的数目。

6.7 步骤 6——常规校准/质量保证检查

6.7.1 一般要求

常规校准周期性地采用一项工作测量标准(WMS),以校正分析函数的系数(类型 1 分析)或更新假设的分析函数的系数 $b_{1,i}$ (类型 2 分析)。

注 1: 工作测量标准中的步骤 4 可用于确定有证标准物质的不同组成(见 6.5)。

在质量保证检查的过程中,周期性地应用工作测量标准来确定测量系统的稳定性,条款 7 给出了指导方针。如果系统的性能不能满足既定的要求,应采取适当的方法去重新确定系数值。

对于类型 1 分析的常规操作,分析函数的系数(步骤 4 确定;见 6.5)随后通过比例因子修正。初级校准后瞬时获得的 WMS 值除以 WMS 当前值的比值,与比例因子成正比,如式(5)所示:

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

式(5)描述了用于纠正分析函数系数的一个常用的方法。也可使用其他修正方法,但只有当用户可以证明他们更适合使用其方法。

在类型 2 分析的过程中,假设分析仪的分析函数为一阶(且 b_0 , b_2 和 b_3 为 0)。同时,该假设出的分析函数会周期性的根据例行的校正方法来进行更新(即对 WMS 的分析)。见式(6):

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

注 2: $b_{1,i}$ 是“响应因子”的倒数。

6.7.2 频率

常规校准或质量保证时间间隔均取决于测量系统和测量环境。因此不能得到时间间隔的一般值,但是可通过以下其中一项规则来确定:

- 当没有设置常规标准校正/质量保证时间间隔时,系统应先进行校准再进行测试直至该系统的性能不满足要求,该过程无需进一步的校准或调试。一旦时间间隔失败,就需要选择一个更短的时间间隔作为常规校正/质量保证时间间隔。
- 当确定了常规校准/质量保证间隔,该系统应先进行校准再进行测试直至常规校准/质量保证时间间隔被超过,该过程无需进一步的校准或调试。系统的性能已达到要求,可选择使用标称间隔。如果系统的性能不符合常规校准/质量保证间隔的要求,那么常规校准/质量保证间隔应选择符合要求的一个更短的时间。

在实践过程中,常规校准和质量保证检查的间隔差异很可能少则一个星期,多则一年。

6.7.3 步骤

6.7.3.1 一般论述

确定 WMS 样品所需的进样次数。如果已修正大气压力,可通过压力校正因子修正平均响应(见附录 F)。确定分析仪器分析各组分的平均响应。

6.7.3.2 常规校正

针对类型 1 的分析,校正在初级校准时获得的各组分分析函数系数,是通过将其系数乘以当前对 WMS 的平均响应与初级校准时的平均值的比值。

针对类型 2 的分析,假设的分析函数的系数已经获得更新。

6.7.3.3 质量保证检查

实施质量保证检查需用到一个公认的控制图的程序。附录 H 给出了质量保证检查的相关内容。

6.8 步骤 7——样品分析

天然气混合物分析方法取决于天然气混合物取样方法和进样方式。

先将取样后的天然气混合物采集至钢瓶中,然后再从钢瓶取气并注入到分析仪中。建议做 10 次分析(见 6.5.4 中对重复分析次数的评论)。如果分析仪在统计控制下运行,那么就允许进行少量的分析,并且可以采用由之前统计数据评估的不确定度。实验室的分析人员一般均采取这种方式进行操作。

进入到分析仪的天然气样品是从气体组成可随时间变化而改变的地方取出的(例如从天然气管道取气),而当样品量较小时,就无法对天然气样品进行重复性实验。在这种情况下,分析仪需要在统计控制的条件下操作,并且为了计算组分摩尔分数的不确定度应提前确定标准偏差。现场的分析人员一般均采取这种方式进行操作。

注:对最后一种情况(当重复分析不可行时),步骤 8(6.9)所讨论的两种方法可收敛,这两种方法为均值归一化法和逐次归一化法。然后,式(7)和式(16)(用于计算摩尔分数平均值)就变为相同的公式。如果计算摩尔分数的不确定度,ISO 6974-2:2012 中的式(5)和式(16)也变为相同的公式。

建议从初级校准数据中获取标准偏差。然而,由于标准偏差与摩尔分数密切相关,可通过对 WMS 的重复试验获取标准偏差(用于统计控制过程),其中 WMS 的组成与分析气是相接近的。

6.9 步骤 8——计算组分摩尔分数

6.9.1 总则

处理可用于计算摩尔分数的数据有很多种方法。以下是其中两种比较常用的方法:

- 均值归一化:对各组分的重复性分析取平均,然后形成一系列的平均值,再归一化。6.9.2 给出了用这个方法进行数据处理的过程。
- 逐次归一化法:各重复分析均进行逐次归一化;计算这些归一化值的平均值。6.9.3 给出了用这种方法处理数据的过程,除此之外,还有各分析过程的值。

注:归一化利用压力修正,即不同大气压力下样品平均响应的修正(见附录 F),此信息并不必要。

6.9.2 利用均值归一化法计算组分摩尔分数

6.9.2.1 无架桥组分的单一操作法或多种操作方法

通过式(7)计算注入的 n_l 个样品的平均响应:

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

6.9.2.2 带架桥组分的多种操作方法

如果应用了带架桥组分的多种操作方法(见 5.2.2),计算出分析物含量的响应,针对各合适组分,第

二及以上的检测器做出的响应乘以第一检测器做出的架桥组分的响应与第二及以上检测器做出的架桥组分响应的比值,如式(8)所示:

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

6.9.2.3 原始摩尔分数计算

通过平均响应、校准函数(类型 1 分析)或假设的校准函数(类型 2 分析)来计算原始摩尔分数,可用式(9)来实现:

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

校准函数中 $b_{x,i}$ 的项是 $\overline{b_{x,i}}$ 的估计值。对于类型 2 分析, b_0 , b_2 和 b_3 的项是 0。

如果常规校正的应用很成熟,就应该应用最新修正的分析方程系数(类型 1 分析)或者最新更新的响应因子(类型 2 分析)[见步骤 6(6.7)]。

6.9.2.4 间接组分

对于所有单一和多种操作方法,可根据式(10)来计算样品中间接组分的原始摩尔分数。

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

附录 D 列出了火焰离子化检测器(FIDs)和热导检测器(TCDs)的相对响应因子 K_i 。只有当能准确评估相对响应因子的不确定度时,才能进行间接组分的检测。

6.9.2.5 归一化

应用式(11)计算归一化的摩尔分数:

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

对于单一操作方法或无架桥组分的多种操作方法:

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

或者,对于无架桥组分的多种操作方法:

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

m 表示架桥组分(bc_1 , bc_2 , \dots , bc_m)的数量。

6.9.3 应用逐次归一化方法计算组分摩尔分数

6.9.3.1 一般论述

6.9.3.2 至 6.9.3.6 介绍了利用逐次归一化法计算组分摩尔分数的步骤。

6.9.3.2 带架桥组分的多种操作方法

如果应用一个带架桥组分的多种操作方法(见 5.2.2),并计算出分析物含量的响应,针对各适应组分,第二或以上的检测器的响应乘以第一检测器测得的架桥组分的响应与第二检测器测得的架桥组分的响应的比值:

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

6.9.3.3 计算原始摩尔分数

应用校准方程(类型 1 分析)或假设校准方程(类型 2 分析),计算一系列注入的未知样品的原始摩尔分数,如式(13)所示:

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

校准函数的项 $b_{z,i}$ 是由 $b_{z,i,l}$ 估计出的。针对类型 2 分析, b_0 , b_2 和 b_3 为 0。

如果进行常规校准,那么就需要应用分析函数系数的最新的修正值(类型 1 分析)或最新更新的响应因子(类型 2 分析)[见步骤 6(6.7)]。

6.9.3.4 间接组分

对于所有单一和多种操作方法,应用式(14)计算样品间接组分的原始摩尔分数:

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

附录 D 给出了 FID 和 TCD 的相对响应因子 K_i 。只有当准确评估了相对响应因子的不确定度,间接组分的检测才具有合理性。

6.9.3.5 归一化

应用式(15)计算归一的摩尔分数:

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

式中,

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

对于无架桥组分的单一操作方法或多种操作方法,或是

$$T_l = \sum_{i=1}^{bc_1} x_{i,l}^* + \sum_{i=bc_1+1}^{bc_2} x_{i,l}^* + \dots + \sum_{i=bc_m+1}^{n_i} x_{i,l}^*$$

是针对 m 个桥接组分(bc_1, bc_2, \dots, bc_m)的多种操作方法。

6.9.3.6 计算摩尔分数的平均值

应用式(16)计算归一的摩尔分数的平均值:

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

6.9.4 非线性误差(类型 2 分析)

在类型 2 分析中可能会产生非线性误差,原因在于分析仪存在真实响应和假设响应的差异。此非线性误差基于 WMS 的组成,未知样品的组成以及真实响应的形式(即校准函数是由性能评价决定的)。

分析或计算 2 种或 2 种以上的组成选择恰当的有证标准物质来确定非线性误差。针对一系列的虚拟组分,在性能评估过程中确定 WMS 和校准函数的构成。

理想情况下,为保证非线性误差的分布 $\delta(x_i^*)$ 的平均值 $\overline{\delta_i}$ 能够确保分析仪的分析范围接近 0,那么就需要设置分析仪。在这样的情况下,不应该进行校正。如果需要组分摩尔分数的不确定度,不确定度概算中则需要一个附加项,即修正因子;见 ISO 6974-2:2012,式(3)和(14)。

通过确定一系列对应仪器分析范围的虚拟组分的非线性误差的分布来修正非线性误差。对其分布

计算平均非线性误差,如果其值并不接近 0,就利用 2 种方法,当应用平均归一化方法时就应用式(17)中的修正因子,或者应用逐次归一化方法时就应用式(18)中的修正因子:

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

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

$\overline{\delta_i}$ 的值取决于分析仪的真实分析函数偏离零截距的假设线性响应、仪器的分析范围和用于常规校准 WMS 的组成的程度。

注: ISO 6974-2 应用 x_i^* 和 $x_{i,l}^*$ 表示原始摩尔分数,忽略摩尔分数是否已经修正了非线性误差。

7 控制图

控制图用来确定系统工作是否正常。附录 H 介绍了控制图的使用办法。

8 试验报告

试验报告应包括以下内容:

a) 样品信息,包括:

- 取样日期和时间(如果可用);
- 取样点(地点)(如果可用);
- 取样钢瓶的编号。

b) 使用气相色谱法的相关信息,包括:

- ISO 6974 合适部分或其他记录文件的引用;
- 引用方法的任何重大的偏差。

c) 分析信息,包括:

- 分析结果,利用摩尔分数表示;
- 对于应用 ISO 6974-2 的分析,分析值的扩展不确定度(包含因子 k 用于扩展不确定度; k 通常等于 2);
- 分析的日期;
- 对被空气或其他气体污染的认定。

d) 实验室信息,包括:

- 报告的发布日期;
- 实验室的名称和地址;
- 授权签字人的签字。

注: 根据 ISO 6974 进行分析后的结果,可同其他信息一起用于有证标准物质的验证。

附 录 A
(资料性附录)

ISO 6974-3:2000~ISO 6974-6 分析方法的应用范围和色谱条件比较

表 A.1 ISO 6974-3:2000~ISO 6974-6 分析方法应用范围比较

测定组分	摩尔分数范围%			
	ISO 6974-3:2000	ISO 6974-4	ISO 6974-5:2000	ISO 6974-6*
氮	0.01~0.5	—	—	0.002~0.5
氢	0.01~0.5	—	—	0.001~0.5
氧	0.1~0.5	—	—	0.007~5
氮	0.1~40	0.001~15	0.1~22	0.007~40
二氧化碳	0.1~30	0.001~10	0.05~15	0.001~10
甲烷	50~100	75~100	34~100	40~100
乙烷	0.1~15	0.001~10	0.1~35	0.002~15
丙烷	0.001~5	0.001~3	0.05~10	0.001~5
异丁烷	0.000 1~2	0.001~1	0.01~2	0.000 1~1
正丁烷	0.000 1~2	0.001~1	0.01~2	0.000 1~1
新戊烷	0.000 1~1	0.001~0.5	0.005~0.35	0.000 1~0.5
异戊烷	0.000 1~1	0.001~0.5	0.005~0.35	0.000 1~0.5
正戊烷	0.000 1~1	0.001~0.5	0.005~0.35	0.000 1~0.5
己烷 ⁺	—	0.001~0.2	0.005~0.35	—
C ₆	0.000 1~0.5	—	—	0.000 1~0.5
C ₇	0.000 1~0.5	—	—	0.000 1~0.5
C ₈	0.000 1~0.5	—	—	0.000 1~0.5
* ISO 6974-6 还给出了一氧化碳,乙炔,乙烯,丙烯,环戊烷,2,2-二甲基丁烷,2,3-二甲基丁烷,2-甲基戊烷,3-甲基戊烷,苯,环己烷,甲基环己烷,甲苯和二甲苯的应用范围。				

表 A.2 ISO 6974-3:2000~ISO 6974-6 分析方法色谱条件比较

分析条件	ISO 6974-3:2000	ISO 6974-4	ISO 6974-5:2000	ISO 6974-6
色谱柱数量	2	2	3	3
柱温	a) 35 ℃~200 ℃, 15 ℃/min b) 30 ℃~250 ℃, 30 ℃/min	恒温	恒温	a) 30 ℃~120 ℃, 12 ℃/min b) 35 ℃~240 ℃, 8 ℃/min

表 A.2 (续)

载气	a) 氦气 b) 氩气	氦气	氦气	a) 氦气 b) 氩气
检测器	a) TCD 或 FID b) TCD	TCD	TCD	a) TCD 或 FID b) FID
转化色谱柱	否	是	是	是
分析时间	a) 44 min b) 24 min	≤ 20 min	4 min~7 min	a) 43 min b) 40 min
循环时间	60 min	≤ 20 min	4 min~7 min	55 min
注：a) 和 b) 为分析方法中独立的两部分。				

附录 B
(资料性附录)
架桥组分和归一化方法

B.1 一般要求

本附录给出了根据逐次归一化或均值归一化方法,采用广义最小二乘法或拉格朗日乘法计算摩尔分数和相关不确定度的步骤。样品分析结果 $x_{i,l}^*$ 如图 B.1 所示。图 B.2 给出了数据转换的总体概述。

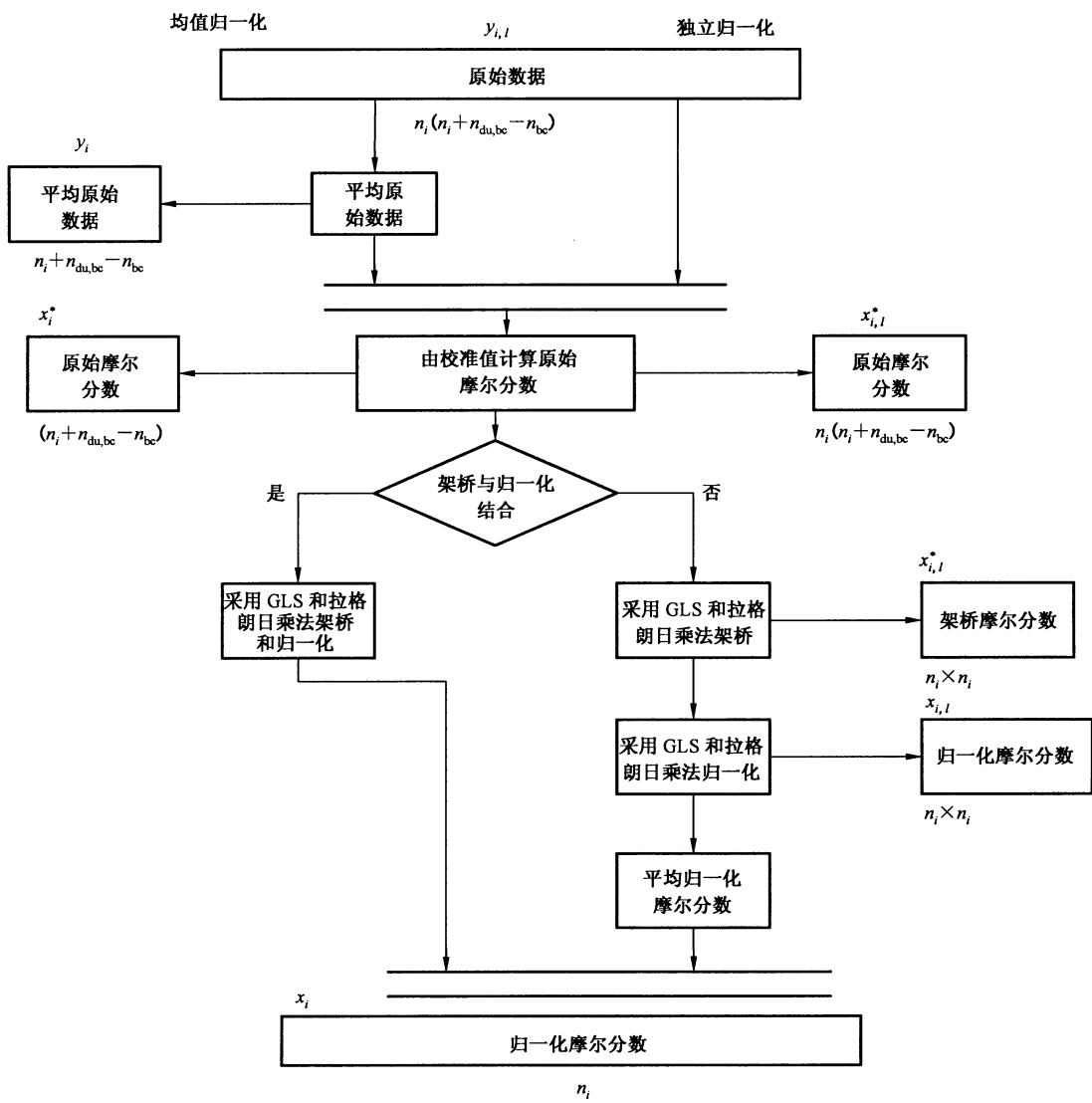


图 B.1 采用均值归一化或逐次归一化计算归一化摩尔分数

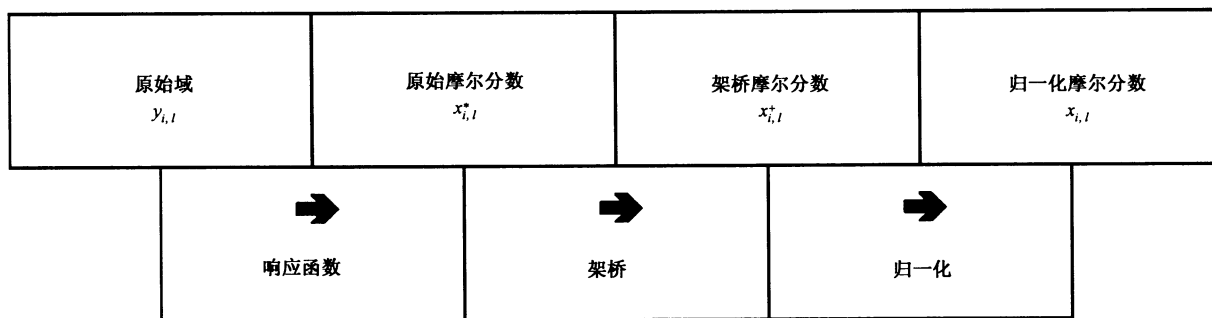


图 B.2 数据转换过程

5.2.2、5.2.3、5.5 给出了在 $x_{i,l}^+$ 与 $x_{i,l}^*$ 相同的条件下, $x_{i,l}^+$ 转换为 $x_{i,l}^*$ 的过程以及 $x_{i,l}^*$ 转换为 $x_{i,l}$ 的过程。但是,该方法只能用于一定条件下,具体见 B.2 内容。在不同的条件下,可选择不同的计算模型,如广义最小二乘法或者拉格朗日乘法。

接下来将给出三个实例:架桥、归一化、架桥与逐次归一化结合方法,对于均值归一化, l 可认为等于 1。B.2.6 中的矩阵 Y ,对于 l 次计算,仅有一行平均摩尔分数。

只有架桥时,在最常见的条件下,可得出:

$$n_i = n_{bc} \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

只有归一化时,在最常见的条件下,可得出:

$$n_{du,bc} = n_{bc} = 0 \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

B.2 架桥——归一化

B.2.1 一般要求

摩尔分数和相关不确定度的计算可通过矩阵进行描述,相关定义如下:

- Σ :输入数据的协方差矩阵;
- B :包含约束条件的矩阵;
- A :从 Σ 转换为 B 的中间矩阵;
- D :中间矩阵;
- Y :考虑原始摩尔分数的矩阵;
- H :从 Y, D 转换为 Σ 的中间矩阵;
- Z :包含计算结果的矩阵(架桥、归一化,或架桥组分和归一化组分摩尔分数)。

本方法用于所有类型的计算,包括架桥、归一化或架桥和归一化计算,采用广义最小二乘法或拉格朗日乘法。不同之处在于计算中的变换矩阵及包含约束条件的矩阵 B 。

B.2.2 矩阵 Σ 的建立

矩阵 Σ 为分析组分的协方差矩阵,可分为三种类型:架桥[方程 B.3]、归一化[方程 B.4]、架桥和归一化[方程 B.5]。

$$\Sigma_{br} = \begin{bmatrix} \Sigma_{1 \cdot \cdot} & 0 \\ 0 & \Sigma_{n_{bc}} \end{bmatrix} \quad (\text{行和列为 } n_{du,bc}) \quad \dots\dots\dots (B.3)$$

$$\mathbf{J}_{\text{norm}} = \begin{bmatrix} u^2(x_{1,l}^*) & \cdots & u^2(x_{1,l}^*, x_{n_i,l}^*) \\ \vdots & & \vdots \\ u^2(x_{n_i,l}^*, x_{1,l}^*) & \cdots & u^2(x_{n_i,l}^*) \end{bmatrix} \quad (\text{行和列为 } n_i) \quad \cdots \cdots \cdots (\text{B.4})$$

$$\mathbf{J}_{\text{br}\&\text{norm}} = \begin{bmatrix} u^2(x_{1,l}^+) & \cdots & u^2(x_{1,l}^+, x_{n_i+n_{\text{du},\text{bc}}-n_{\text{bc}},l}^+) \\ \vdots & & \vdots \\ u^2(x_{n_i+n_{\text{du},\text{bc}}-n_{\text{bc}},l}^+, x_{1,l}^+) & \cdots & u^2(x_{n_i+n_{\text{du},\text{bc}}-n_{\text{bc}},l}^+) \end{bmatrix} \quad (\text{行列分别为 } n_i + n_{\text{du},\text{bc}} - n_{\text{bc}})$$

\cdots \cdots \cdots (\text{B.5})

矩阵 \mathbf{J} 由方程(B.6)给出:

$$\mathbf{J}_i = \begin{bmatrix} u^2(x_{1,l}^+) & \cdots & u^2(x_{1,l}^+, x_{n_{\text{du}}(\text{bc}_i),l}^+) \\ \vdots & & \vdots \\ u^2(x_{n_{\text{du}}(\text{bc}_i),l}^+, x_{1,l}^+) & \cdots & u^2(x_{n_{\text{du}}(\text{bc}_i),l}^+) \end{bmatrix} \quad (\text{行列为 } n_{\text{du}}(\text{bc}_i)) \quad \cdots \cdots \cdots (\text{B.6})$$

矩阵 \mathbf{J} 有以下几种形式:

- a) 对角矩阵;
- b) 单位矩阵;
- c) 对角线为单一矩阵,其余为 0;
- d) 其他任意矩阵。

当其为对角矩阵时,广义最小二乘法可简化为拉格朗日乘法方法,当对角线为单一矩阵,其余为 0 时,广义最小二乘法可简化为本部分主体内容所述的方法。

B.2.3 矩阵 \mathbf{B} 的建立

$$\mathbf{B}_{\text{br}} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}_{1,\cdot} & 0 \\ 0 & \mathbf{B}_{n_{\text{bc}}} \end{bmatrix} \quad (n_{\text{du},\text{bc}} - n \text{ 行}, n_{\text{du},\text{bc}} \text{ 列}) \quad \cdots \cdots \cdots (\text{B.7})$$

$$\mathbf{B}_{\text{norm}} = [1 \quad \cdots \quad 1] \quad (1 \text{ 行}, n_i \text{ 列}) \quad \cdots \cdots \cdots (\text{B.8})$$

$$\mathbf{B}_{\text{br}\&\text{norm}} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}_{\text{br},0} \\ \mathbf{B}_{\text{norm},1} \end{bmatrix} \quad (n_{\text{du},\text{bc}} - n_{\text{bc}} + 1 \text{ 行}, n_i + n_{\text{du},\text{bc}} - n_{\text{bc}} \text{ 列}) \quad \cdots \cdots \cdots (\text{B.9})$$

矩阵 \mathbf{B} 如方程(B.10)所示:

$$\mathbf{B}_i = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & \cdots & 0 \\ & 0 & & & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ & & & 0 & \\ 1 & 0 & \cdots & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (n_{\text{du}}(\text{bc}_i) - 1 \text{ 行}, n_{\text{du}}(\text{bc}_i) \text{ 列}) \quad \cdots \cdots \cdots (\text{B.10})$$

矩阵 $\mathbf{B}_{\text{br},0}$ 近似于 \mathbf{B}_{br} ,但是对非架桥组分增加了 0 的行列, $\mathbf{B}_{\text{norm},1}$ [见方程(B.11)]对于非架桥组分第一次出现的架桥组分设为 1,其他设为 0:

$$\mathbf{B}_{\text{norm},1} = [1 \quad 1 \quad 0 \quad \cdots \quad 1 \quad 0 \quad 1] \quad (1 \text{ 行}, n_{\text{du},\text{bc}} \text{ 列}) \quad \cdots \cdots \cdots (\text{B.11})$$

B.2.4 矩阵 \mathbf{A} 的建立

矩阵 \mathbf{A} 可通过 \mathbf{J} 和 \mathbf{B} 得到,如方程(B.12):

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \mathbf{J} + \mathbf{J}^{-1} & \mathbf{B}^T \\ \mathbf{B} & 0 \end{bmatrix} \quad \cdots \cdots \cdots (\text{B.12})$$

矩阵 \mathbf{A} 为平方矩阵:

—— $2n_{\text{du},\text{bc}} - n_{\text{bc}}$ (架桥);

- $n_i + 1$ (归一化);
- $2n_{du, bc} - n_{bc}$ (架桥和归一化)。

B.2.5 矩阵 D 的建立

矩阵 D 定义为方程(B.13)和方程(B.15):

$$D_{br} = \begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix} \quad (n_{du, bc} - n_{bc} \text{ 行}, l \text{ 列}) \quad \cdots \cdots \cdots (B.13)$$

$$D_{norm} = [1 \quad \cdots \quad 1] \quad (1 \text{ 行}, l \text{ 列}) \quad \cdots \cdots \cdots (B.14)$$

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

B.2.6 矩阵 Y 的建立

矩阵 Y 考虑了初始摩尔组分, 定义为方程(B.16)~方程(B.18)。

$$Y_{br} = \begin{bmatrix} x_{1,1}^* & \cdots & x_{n_{du, bc}, 1}^* \\ \vdots & & \vdots \\ x_{1,l}^* & \cdots & x_{n_{du, bc}, l}^* \end{bmatrix} \quad (l \text{ 行}, n_{du, bc} \text{ 列}) \quad \cdots \cdots \cdots (B.16)$$

$$Y_{norm} = \begin{bmatrix} x_{1,1}^* & \cdots & x_{n_i, 1}^* \\ \vdots & & \vdots \\ x_{1,l}^* & \cdots & x_{n_i, l}^* \end{bmatrix} \quad (l \text{ 行}, n_i \text{ 列}) \quad \cdots \cdots \cdots (B.17)$$

$$Y_{br \& norm} = \begin{bmatrix} x_{1,1}^* & \cdots & x_{n_i + n_{du, bc} - n_{bc}, 1}^* \\ \vdots & & \vdots \\ x_{1,l}^* & \cdots & x_{n_i + n_{du, bc} - n_{bc}, l}^* \end{bmatrix} \quad (l \text{ 行}, n_i + n_{du, bc} - n_{bc} \text{ 列}) \quad \cdots \cdots \cdots (B.18)$$

B.2.7 矩阵 H 的建立

矩阵 H 定义为方程(B.19):

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

矩阵 H 有 l 列, 行如下所示:

- $2n_{du, bc} - n_{bc}$ (架桥);
- $n_i + 1$ (归一化);
- $n_i + 2n_{du, bc} - 2n_{bc} + 1$ (架桥和归一化)。

B.2.8 矩阵 Z 的建立

矩阵 Z 包含方程(架桥、归一化或者架桥归一化)可由方程(B.20)计算:

$$AZ - H = 0 \quad \cdots \cdots \cdots (B.20)$$

解得矩阵 Z 为方程(B.21):

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

矩阵 Z 可由方程(B.22)~方程(B.24)定义:

$$\mathbf{Z}_{\text{br}} = \begin{bmatrix} x_{1,1}^* & \cdots & x_{n_{\text{du},\text{bc}},1}^* \\ \vdots & & \vdots \\ x_{1,l}^* & \cdots & x_{n_{\text{du},\text{bc}},l}^* \end{bmatrix} \quad (2n_{\text{du},\text{bc}} - n_{\text{bc}} \text{ 行}, l \text{ 列}) \cdots \cdots \cdots (\text{B.22})$$

$$\mathbf{Z}_{\text{norm}} = \begin{bmatrix} x_{1,1} & \cdots & x_{n_i,1} \\ \vdots & & \vdots \\ x_{1,l} & \cdots & x_{n_i,l} \end{bmatrix} \quad (n_i + 1 \text{ 行}, l \text{ 列}) \cdots \cdots \cdots (\text{B.23})$$

$$\mathbf{Z}_{\text{br\&norm}} = \begin{bmatrix} x_{1,1} & \cdots & x_{n_i+n_{\text{du},\text{bc}}-n_{\text{bc}},1} \\ \vdots & & \vdots \\ x_{1,l} & \cdots & x_{n_i+n_{\text{du},\text{bc}}-n_{\text{bc}},l} \end{bmatrix} \quad (n_i + 2n_{\text{du},\text{bc}} - 2n_{\text{bc}} + 1 \text{ 行}, l \text{ 列}) \cdots \cdots \cdots (\text{B.24})$$

B.3 不确定度计算

解方程(B.21)需要计算矩阵 \mathbf{A}^{-1} , 解得 \mathbf{Z} 。矩阵 \mathbf{Z} 的行数包括架桥、归一化、或者架桥归一化摩尔分数。 \mathbf{A}^{-1} 的对角矩阵第一个元素 x 为摩尔分数的不确定度, x 为:

- $n_{\text{du},\text{bc}}$ (架桥);
- n_i (归一化);
- $n_i + n_{\text{du},\text{bc}} - n_{\text{bc}}$ (架桥和归一化)。

附 录 C
(资料性附录)
甲烷差减法

C.1 一般要求

计算原始摩尔分数时,除了归一化方法,也可采用甲烷差减法。在该方法中,除了甲烷外的其余组分均进行测量。

采用甲烷差减法时,甲烷含量的计算是用 1 减去其他组分原始摩尔分数的总和,该方法需要:

- a) 压力校准(见附录 F)保证测量结果修正为相同大气压下的测量结果(压力修正需要在进样时测量大气压力);
- b) 分析仪校准,在分析前或每次分析后。

校准可采用多组分气体混合物包含所有组分或二元混合物。该方法的优点是可消除系统影响,这意味着所有组分均独立测量不受相互间的影响。但是采用二元混合物仅建议在稳定的大气压条件下或压力校准时使用。

C.2 处理后的摩尔分数计算

甲烷差减法中,除了甲烷,其余组分均测得结果,该方法在以下条件下可使用:

- a) 分析基于组分-组分基础(例如并非所有组分通过同一进样测得);
- b) 多组分,甲烷占大部分含量不能测出时。

根据方程(C.1)和方程(C.2)进行计算:

$$x'_i = x_i^*, \text{当 } i \neq 1 \text{ 时(甲烷)} \quad \dots\dots\dots (\text{C.1})$$

$$x'_1 = 1 - x_{oc} - \sum_{i=2}^{n_i} x_i^* \text{(甲烷)} \quad \dots\dots\dots (\text{C.2})$$

附 录 D
(规范性附录)
相对响应因子

D.1 FID 的相对响应因子

对于 FID 检测器,相对响应因子通过参考组分碳数以及样品组分碳数的比值计算。参考组分丙烷和正丁烷的 FID 相对响应因子值列于表 D.1。

表 D.1 相对响应因子

组分	响应因子相对于	
	丙烷	正丁烷
丙烷	1.000	1.333
异丁烷	0.750	1.000
正丁烷	0.750	1.000
戊烷	0.600	0.800
己烷	0.500	0.667
庚烷	0.429	0.571
辛烷	0.375	0.500
苯	0.500	0.667
环己胺	0.500	0.667
甲基-环己胺	0.429	0.571
甲苯	0.429	0.571

在优先使用表中相对响应因子值后,表 D.1 中未列出的其他响应因子也可使用。

D.2 TCD 的相对响应因子

对于 TCD 检测器,相对响应因子不与组分的碳数或相对摩尔质量简单相关,对于不同仪器,特别是配置不同的仪器,相对响应因子也不同。在实际测量中,相对响应因子可以用相应的有证参比气体混合物进行计算。如果没有,也可以用 FID 分析样品气,按表 D.1 进行计算后再用于 TCD。根据 FID 分析结果计算出的组分进行 TCD 相对响应因子计算。部分实验数据列于表 D.2。

表 D.2 实验响应因子数据

组分	响应因子 (相对于丙烷)
新戊烷 (2,2-二甲基丙烷)	0.75
异戊烷 (2-甲基丁烷)	0.73

表 D.2 (续)

组分	响应因子 (相对于丙烷)
正戊烷 (戊烷)	0.73
正己烷 (己烷)	0.64

在优先使用表中相对响应因子值后,表 D.2 中未列出的其他响应因子也可使用。

附 录 E
(资料性附录)
异常值的判定

在一组数据中,可能发现有个别结果与其他值不一致,这些值被认为是异常值或游离值,在不影响正确结果的前提下通常删除。

首先对这些数据进行检查以确定异常原因,例如录入错误。与测试步骤也有关,如果在上一个测试气体未从系统中吹扫干净就进行另一个气体的测试,第一次测试的结果也会出错。

可以在对测量过程充分了解的情况下小心谨慎应用统计检验(如格拉布斯测试;见文末注释以获取更多信息)。从一组结果中移除一个明显的异常值后会导致其标准偏差比在同样的测试条件下相邻的类似气体测试结果小得多。在这样的情况下,该组数据中可见一个明显的异常值,但与相邻的另一组数据是一致的。对分析过程完全了解的有经验的操作者可以正确判断忽略统计结果,保留该异常值。

异常值判定时容易遇到的困难是,一套包含一个较差结果的有效异常值测试如果出现了两个或者更多的异常值,则认为是失败的。而且对于两个异常值,一个高一个低或者两个都高(低),需要进行不同的测试。因此,仔细检查数据集中的数据以及其获得过程是非常重要的。

注:更多的统计异常值测试信息见 ISO 5725-1^[12],ISO 5725-2^[13]和 ISO 5479^[14]。

附 录 F (规范性附录)

校准和样品分析中的压力修正

F.1 一般要求

在天然气分析中,在样品进入色谱柱前需要保证样品压力和大气压力平衡,可在注射样品前关闭样品或标准气体流量保证压力平衡。进样管的体积和温度可认为不变,进样管的实际体积取决于进样管的压力。检测器如 TCD 或 FID 不受大气压力的影响。

对检测信号的修正,可通过进样管压力 p_{inj} 和标准气压力 p_{ref} 的比值得到,一般, p_{ref} 一般选为 101.325 kPa。

若样品进入前样品或标准气体未关闭,在进样管线中的压力会略高于大气压,需要进行近似修正,忽略大气压的压力变化。这种情况下,气体流量应保证为常数,这样变化的大气压力也为常数。

F.2 归一化

上述步骤非常清晰,该步骤的数值结果近似于归一化步骤:对单一组分摩尔分数修正,使其总和归为 1。尽管样品体积变化的影响一般比较小,在进行压力修正后仍需进行归一化处理。

F.3 校准

校准时,通过分析有证气体标准物质得到响应和摩尔分数的关系。在进行校正系数计算时,对不同摩尔分数的分析响应应是程度相当的。因为校准一般会花费几分钟时间,甚至有时需要多次重复花费几个小时时间,在这期间,大气压有可能会变化较大。因此需要进行压力校正。

对于原始数据,测量进样时的压力 p_{inj} 。通过乘以 p_{ref}/p_{inj} ,将原始响应调整为标准响应值。

F.4 样品分析

在样品分析和校准时,通过测量压力,乘以 p_{ref}/p_{inj} 可以调节样品压力的误差。这样原始摩尔分数会更接近于 1,但是仍需进行归一化处理。根据方程(F.1)可由原始摩尔分数 x_i^* 得到 x_i :

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

参考压力 p_{inj} 在方程中可以消去。

F.5 压力修正不确定度

本条款用于采用 GB/T 27894 的本部分并根据 ISO 6974-2 计算组分摩尔分数的不确定度的情况。

当在大气压下定量环中的样品进入色谱柱时,校准周期即近似于大气压的波动,应测量大气压。该测量存在误差,因此有必要考虑不确定度。(所选的参比压力不参与不确定度计算)。

附录 G (资料性附录)

广义最小二乘回归分析的适用软件

G.1 总则

以下三个软件程序均适用于 GB/T 27894 本部分和 ISO 6143 中的广义最小二乘法 (GLS) 分析。其他的软件产品可以通过商业购买用于执行 GLS 分析,但它们需要由用户进行验证。

G.2 XLGENLINE

XLGENLINE 是一个基于 MS-excel 的程序,最初由英国国家物理实验室 (NPL) 开发使用。该程序执行 GLS(或 OLS)拟合程序,并自动输出“未知”值、相关不确定度、拟合数据、拟合优度值和残差,还包括拟合和剩余偏差的图示。

该程序的验证流程如下:

- 测试大量的模拟数据和真实数据;
- 比较 B_LEAST(见 G.3)和之间的 Matlab 版本程序(“XGENLINE”);
- 在 NPL 由技术、数学和计算的专家进行测试。

XLGENLINE 的副本可在 NPL 网站(www.npl.co.uk/content/conForm/28)上免费下载。

G.3 B_LEAST

B_LEAST 是一个 MS-DOS 的程序,最初由德国联邦材料检验研究院 (BAM) 开发用于 ISO 6143。该程序(用 BASIC 语言编写为一个可执行文件)执行 GLS 拟合程序,并输出和 XGENLINE 类似的数据。也允许以图表的形式绘制拟合函数。

该程序的验证流程如下:

- 测试大量的模拟数据和真实数据;
- 与蒙特卡洛模拟结果进行比较;
- 比较由科学出版物报道过的这些类似计算的结果;
- 由 ISO 技术委员会 (ISO/TC 158, 气体分析) 专家进行测试。

B_LEAST 的副本可从德国标准化机构 DIN(德国标准化学会)获得。

G.4 GasTools

GasTools 是一个 MS-Excel 的插件 (VBA 编写)。有一个数值计算范围,包括了 GLS 和 OLS 拟合,以及蒙特卡洛模拟。

该程序的验证流程如下:

- 测试大量的模拟数据和真实数据;
- 比较由科学出版物报道过的这些类似计算的结果;
- 比较分别由 XLGENLINE 和 B_LEAST 计算的结果;
- 由 ISO 技术委员会 (ISO/TC 193, 天然气) 专家进行测试。

B_LEAST 的副本可从 GL 工业服务(英国)有限公司获得(联系 gasvle@gl-group.com)。

G.5 免责声明

虽然以上程序(以及相关测试文件)的规定均可信,但不能保证在合约或其他商业应用程序中绝对无错。只是通过了测试,在出版时没有包含已知的错误。

附录 H

(资料性附录)

控制图的使用

控制图用于确定气相色谱仪系统性能是否正常工作。监测所需的系统参数为组分保留时间 RT 和相对响应因子 RRF。该控制可定期进行或每天进行,对一组分稳定的气体混合物进行分析并得出一系列分析结果,一般取 5 次。记录测量结果的平均值和标准偏差,通过控制图控制线进行比较。控制图表示不同时间与参数值的关系,包括 5 条线:平均值线(目标值)、上下限值线、测量结果的上下限值。若测得的参数值均在规定的上下限值线内,系统运行结果令人满意(若结果总是偏向平均值线的某一侧,那些需要进一步观察研究)。在上下限值线和测得的结果限值间,未进行测量。当系统结果不满意时可再进行测量。超出测量结果限值外,应尽快对系统进行校准。

为创建控制图,有必要收集一定周期内的系统数据保证系统工作正常^[15],比如一个月的数据。因此对周期 ω 内,测量次数为 n_l ,对周期 ϵ 的第 l 次测量记录所有组分的参数为 $P_{l,\epsilon}$ ($l = 1 \cdots n_l, \epsilon = 1 \cdots \omega$)。平均值和标准偏差可根据以下方程计算:

$$\mu_\epsilon = \frac{1}{n_l} \sum_{l=1}^{l=n_l} P_{l,\epsilon} \quad \cdots \cdots \cdots (H.1)$$

$$s_\epsilon^2 = \frac{1}{(n_l - 1)} \sum_{l=1}^{l=n_l} (P_{l,\epsilon} - \mu_\epsilon)^2 \quad \cdots \cdots \cdots (H.2)$$

可通过上述平均值和标准偏差计算目标值和控制线,如方程(H.3)和方程(H.4)所示。

$$\mu_0 = \frac{1}{\omega} \sum_{\epsilon=1}^{\epsilon=\omega} \mu_\epsilon \quad \cdots \cdots \cdots (H.3)$$

$$s_u^2 = \frac{1}{(\omega - 1)} \sum_{\epsilon=1}^{\epsilon=\omega} (\mu_\epsilon - \mu_0)^2 \quad \cdots \cdots \cdots (H.4)$$

一般,限值线为 $\mu_0 \pm 2s_\mu$,测量结果限值线为 $\mu_0 \pm 3s_\mu$ 。

气相色谱系统一般测量结果均在较小的限值区域,具有较好的重复性,因此较宽范围的限值更为合适。需要根据长期的实验进行确定。

参 考 文 献

- [1] VARGHA,G.,MILTON,M.,Cox. 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
 - [2] Recommendation INC-1(1980),Expression of experimental uncertainties
 - [3] ISO Guide 35 Reference materials— General and statistical principles for certification
 - [4] ISO Guide 34 General requirements for the competence of reference material producers
 - [5] ISO Guide 31 Reference materials—Contents of certificates and labels
 - [6] ISO/IEC Guide 99:2007 International vocabulary of metrology—Basic and general concepts and associated terms (VIM)
 - [7] ISO 10715 Natural gas—Sampling guidelines
 - [8] ISO 16664 Gas analysis—Handling of calibration gases and gas mixtures—Guidelines
 - [9] ISO 6142 Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures—Gravimetric method
 - [10] DRAPER,N.R. and SMITH,H.,Applied Regression Analysis,3rd edition,Wiley,New York,1998
 - [11] KAISER,R.,Gas Phase Chromatography,Part 3,Butterworths,London,1963
 - [12] ISO 5725-1 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 1:General principles and definitions
 - [13] ISO 5725-2 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 2:Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
 - [14] ISO 5479 Statistical interpretation of data—Tests for departure from the normal distribution
 - [15] ISO 8258 Shewhart control charts
 - [16]ISO 6974-2:2012 Natural gas—Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography—Part 2:Uncertainty calculations
 - [17] ISO 6974-3:2000 Natural gas—Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography—Part 3:Determination of hydrogen,helium,oxygen,nitrogen,carbon dioxide and hydrocarbons up to C₈ using two packed columns
 - [18] 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
 - [19] ISO 6974-5:2000 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
 - [20] 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 C₈hydrocarbons using three capillary columns
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
天然气 用气相色谱法测定组成和计算
相关不确定度

第 1 部分：总导则和组成计算

GB/T 27894.1—2020/ISO 6974-1:2012

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

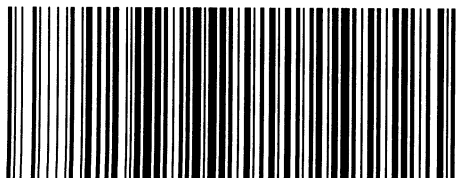
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 2.5 字数 72 千字
2020 年 9 月第一版 2020 年 9 月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-65633 定价 36.00 元



GB/T 27894.1-2020

打印日期: 2020年10月23日



如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107