Gasskromatografi og repeterbarhetskrav

v/ Rune Øverland , Trainor Automation, 2013

Innledning

Måleforskriften setter krav i hvilken grad tilfeldige variasjoner skal få påvirke analyseverdier utført av online gasskromatograf.

Testen utføres ved at analyseverdier (datapunkter) logges cirka hvert femte minutt over en periode på 48 timer. For at testen skal godkjennes, må mesteparten av datapunktene være innenfor grenser satt av Oljedirektoratet.

Sentralverdi (μ)

Den beste metoden for å redusere effekten av tilfeldige variasjoner i datapunkter er å repetere målingen, og beregne sentralverdien (gjennomsnittsverdien).

Tilfeldige variasjoner rundt sentralverdien

Metoden, som kan brukes for å tallfeste spredningen av et utvalg av datapunkter med tilfeldige variasjoner rundt sentralverdien, kalles standardavvik.

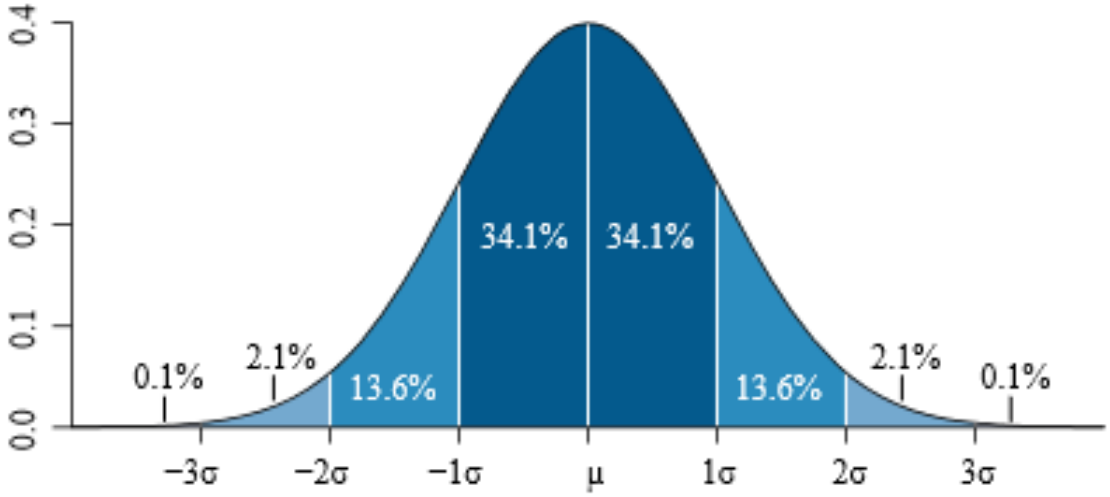
$$\sigma = \sqrt{Varians^2} = \sqrt{\frac{(x_1 - \mu)^2 + (x_2 - \mu)^2 + \ldots + (x_n - \mu)^2}{(N-1)}}$$

hvor μ er gjennomsnittsverdien i utvalget og N er antall datapunkter i utvalget. Utvalget består av datapunktene x_1, x_2 og så videre. σ er standardavviket og beskriver spredningen.

Jo nærmere datapunktene ligger sentralverdien, jo mindre tilfeldige variasjoner kan vi anta påvirker måleresultatene.

Tilfeldige variasjoner av punkter rundt datasettets sentralverdi kan ha flere årsaker. I de fleste av tilfellene er variasjonene små, og punktene vil ligge nærmere sentralverdien.

Desto lenger vekk fra sentralverdien punktet ligger, desto sjeldnere vil dette inntreffe.



Figur 1: Normalfordeling av tilfeldige variasjoner rundt en sentralverdi (μ). Innenfor intervallet ($\mu \pm 2\sigma$) vil cirka 95,4 % av datapunktene i utvalgsstørrelsen befinne seg.

Walter Shewhart arbeidet i 1920-årene i selskapet Bell Telephone Laboratories. Han omtales ofte som den moderne statistikkens far. Han publiserte i 1926 en av sine mange artikler om normalfordelinger. Normalfordelingskurven blir også omtalt som Bell-kurven.

Det kan vises at ut i fra en normalfordelingskurve er det cirka 68 % sannsynlighet for et datapunkt i et utvalg vil ligge innenfor intervallet ($\mu \pm \sigma$); sentralverdien pluss/minus ett standardavvik (mørkeblått område i figur 1)..

Mange industri-normer bruker et krav på to ganger standardavvik som akseptgrenser. Det vil her være cirka 95 prosent sannsynlighet for at et datapunkt ligger innenfor disse grenseverdier ($\mu \pm 2\sigma$).

Og likeledes, det vil da være fem prosent sannsynlighet for at et datapunkt ligger utenfor grenseverdiene. I dette tilfellet kan datapunktet være beheftet med så store feil (men også andre feiltyper enn bare tilfeldige variasjoner) at vi forkaster måleresultatet. I all fall bør vi undersøke hvorfor vårt datapunkt ligger såpass langt unna sentralverdien.

Måleforskriften

Oljedirektoratet har i måleforskriften satt krav til repeterbarhet for alle enkeltkomponenter (metan, etan, propan og så videre) kvantifisert av gasskromatografen.

For gasskomponenter med en konsentrasjon (μ) i området 0 til 25 mol prosent, er repeterbarhetsgrensen (2σ) for tilfeldige variasjoner 0,02 mol prosent.

Og, for gasskomponenter med konsentrasjon (μ) i området 25 til 100 prosent er repeterbarhetsgrensen (2σ) 0,05 mol prosent.

Repeterbarhetsgrensene er oppgitt ved to standardavvik (2σ), det vil si med en utvidet usikkerhetsfaktor på k = 2. Dermed vil ca 95 % av alle datapunkter for for eksempel metan ligge innenfor sin grenseverdi.

Hvordan verifiserer vi etterfølgelse av dette kravet?

NORSOK guider oss hvorledes en online gasskromatograf skal testes.

NORSOK beskriver at online gasskromatograf skal kontinuerlig testes i 48 timer.

En tabell (gjengitt bakerst i denne artikkelen) viser et eksempel med datapunkter fra en slik test. På 48 timer ble det registrert N= 577 analyser; cirka én analyse for hvert femte minutt.

For hver av gasskomponentene ble det beregnet sentralverdi.

$$\mu = Sentralverdi = \frac{Sum\ av\ alle\ enkeltverider\ i\ utvalget}{Antall\ enkeltindivider\ i\ utvalget}$$

Vi summerer alle 577 enkeltverdier, og dividerer med 577.

For metan ble sentralverdien (gjennomsnittsverdien) beregnet til μ_{metan}= 82,1889 mol %, og for etan μ_{etan}= 8,6104 mol %.

Vi kalkulerer deretter spredningen (tilfeldige variasjoner) av enkeltverdier i forhold til sentralverdien. Microsoft Excel ® har en funksjon som heter STDAV. Denne funksjonen beregner standardavviket (σ) på et utvalg av data.

Legger vi inn alle (577) metanverdier inn i cellene A1 til og med A577, kan vi i celle A578 skrive inn:

=STDAV(A1:A577)

I vårt eksempel ble det beregnet standardavvik for metan på σ_{metan}= 0,0103 mol %, og tilsvarende σ_{etan}= 0,0044 mol % for etan.

Vurdering av observasjoner

Statistisk sett vil ($Utvalgsstørrelse\ \cdot Standardavvik$) = 577 · 0,68269 = 393 enkeltmålinger ligge innen usikkerhetsintervallet ($\mu \pm \sigma$).

I et utvidet usikkerhetsintervall ($\mu \pm 2\sigma$), noe som omfatter 95,45 % av utvalgsstørrelsen, vil 577 · 0,9545 = 550 enkeltmålinger befinne seg. (Statistisk vil 27 enkeltmålinger ligge utenfor disse usikkerhetsgrensene, men dette er akseptabelt slik vi bruker statistikkverktøyene.)

Metan

For metan fikk vi beregnet den utvidede repeterbarhetsgrensen ($U_{RX_{metan}} = 2\sigma$) til (2· 0,0130) = 0,0259 mol %. Metan har en konsentrasjon (82,1887 mol %) som ligger i intervallet 25 til 100 mol %.

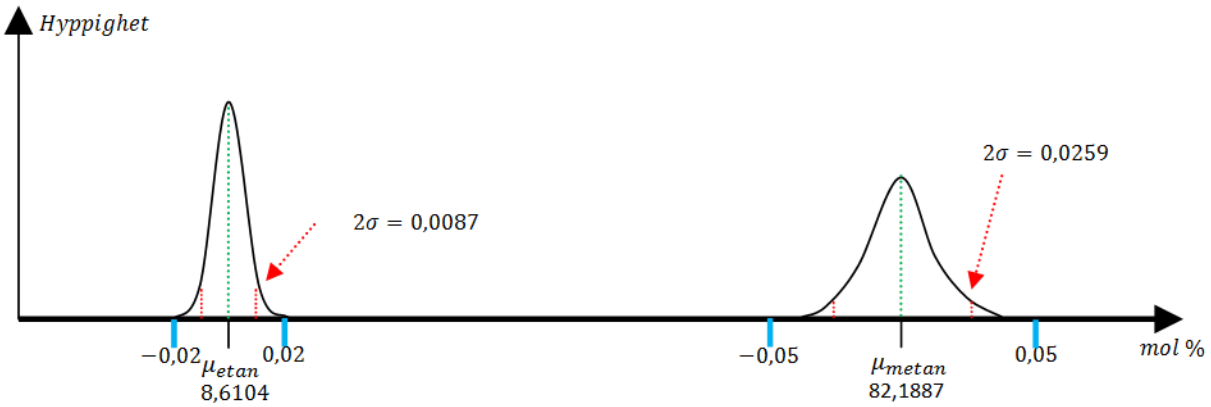
Og, vi ser at metanet med denne repeterbarhetsgrensen (0,0259 mol %) klart er mindre enn Oljedirektoratets krav på 0,05 mol %, og dermed godkjent (se figur 2).

Etan

For etan ble den utvidede repeterbarhetsgrensen (2σ) beregnet til ($U_{RX_{etan}}$ =2· 0,0044) = 0,0087 mol %.

Etan har en konsentrasjon på 8,6104 mol %, og ligger i intervallet 0 til 25 mol %,

Og, vi ser at etanet med sin utvidede repeterbarhetsgrense (0,0087 mol %) er klart mindre enn Oljedirektoratets krav på 0,02 mol %, og dermed godkjent.



Figur 2 (ikke skala!): For 577 datapunkter for etan med sentralverdi 8,6104 mol % var spredningen av tilfeldigheter uttrykt ved 2σ (0,0087 mol %) mindre enn kravet (0,02 mol % i intervallet 0 → 25 mol %) til Oljedirektoratet.
For metan med sentralverdi 82,1887 mol % var spredningen av tilfeldigheter uttrykt ved 2σ (0,0259 mol %) mindre enn kravet (0,05 mol % i intervallet 25 → 100 mol %) til Oljedirektoratet.

Hva med propan i denne stabilitetstesten?

Gjennomsnittlig propankonsentrasjon er kalkulert til 3,4488 mol %. De 577 enkeltverdier som fins i utvalgsstørrelsen hadde et standardavvik (tilfeldige variasjoner) på 0,0157 mol %. Og, i det utvidede intervallet (2σ) er denne grenseverdien kalkulert til 0,0314 mol %.

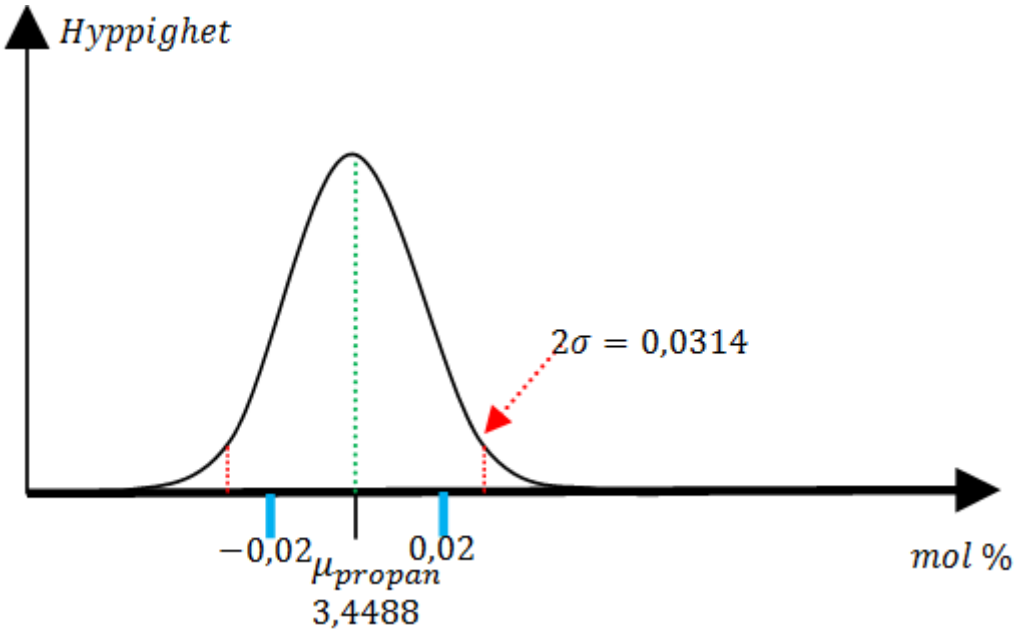
Det intervallet, som omfatter 550 enkeltmålinger, er:

Nedre grenseverdi: (3,4488 – 0,0314) = 3,4174 (rød stiplet linje i figur 3)
Øvre grenseverdi: (3,4488 + 0,0314) = 3,4802 (rød stiplet linje i figur 3)

Propanet ligger i intervallet 0 til 25 mol %, og da ser vi at den gasskromatografiske repeterbarheten på 0,0314 mol % (oppgitt ved 2 standardavvik) er bredere enn kravet på 0,02 mol %.

her;

Nedre krav: (3,4488 – 0,02) = 3,4288 (blå heltrukken linje i figur 3)
Øvre krav: (3,4488 + 0,02) = 3,4688(blå heltrukken linje i figur 3)



Figur 3 (ikke i skala!): For propan er de 577 tilfeldige variasjonene av en slik størrelse, uttrykt ved 2σ (0,0314 mol %) at denne verdien ligger utenfor kravet (0,02mol % i intervallet 0→ 25 mol %) til Oljedirektoratet.

Konklusjonen er at online gasskromatograf ikke besto kravene i Måleforskriften med hensyn til repeterbarhetskrav for enkeltkomponenter i denne testen. Tilfeldige variasjoner i forbindelse med propanmålingene ble for betydelige. Men, . . .

Fra tabellen med de 577 propanmålingene ser vi at de første målingene returnerte verdier rundt 3,46 mol %. På slutten av testserien hadde 'tyngdepunktet' sunket til rundt 3,43 mol %. Det er denne forskyvningen som har bidratt til at det ble for bred variasjon i testserien; ikke nødvendigvis tilfeldige variasjoner.

Det må derfor undersøkes hvorfor forskyvningen skjedde, og i mindre grad se etter årsaken til tilfeldige variasjoner.

Neste artikkel

I den neste artikkelen skal vi vise hvorledes vi vurderer om online gasskromatograf oppfyller måleforskriftens krav til total usikkerhet eller ikke.

	C1 (mole %)	C2 (mole %)	C3 (mole %)	iC4 (mole %)	nC4 (mole %)	iC5 (mole %)	nC5 (mole %)	C6 (mole %)	N2 (mole %)	CO2 (mole %)	Total (mole %)
02.07.2002 10:59	82,1923	8,6056	3,4636	0,2963	0,6919	0,3964	0,2970	0,5869	0,4819	2,9882	100
02.07.2002 11:04	82,1993	8,6024	3,4618	0,2963	0,6918	0,3962	0,2971	0,5856	0,4820	2,9876	100
02.07.2002 11:09	82,1994	8,6037	3,4618	0,2966	0,6917	0,3963	0,2971	0,5846	0,4818	2,9871	100
02.07.2002 11:14	82,1984	8,6041	3,4610	0,2963	0,6917	0,3962	0,2971	0,5855	0,4819	2,9879	100
02.07.2002 11:19	82,1982	8,6024	3,4628	0,2965	0,6915	0,3963	0,2970	0,5857	0,4819	2,9877	100
02.07.2002 11:24	82,1997	8,6023	3,4614	0,2964	0,6919	0,3963	0,2971	0,5856	0,4819	2,9875	100
02.07.2002 11:29	82,1982	8,6028	3,4629	0,2966	0,6916	0,3963	0,2972	0,5856	0,4819	2,9870	100
02.07.2002 11:34	82,2002	8,6037	3,4599	0,2962	0,6917	0,3963	0,2973	0,5853	0,4818	2,9877	100
02.07.2002 11:40	82,1998	8,6039	3,4594	0,2964	0,6917	0,3963	0,2971	0,5854	0,4821	2,9879	100
02.07.2002 11:45	82,1993	8,6040	3,4608	0,2964	0,6918	0,3964	0,2974	0,5848	0,4818	2,9874	100
02.07.2002 11:50	82,1967	8,6045	3,4611	0,2965	0,6918	0,3964	0,2972	0,5860	0,4820	2,9879	100
02.07.2002 11:55	82,1983	8,6039	3,4611	0,2963	0,6918	0,3964	0,2971	0,5856	0,4818	2,9878	100
02.07.2002 12:00	82,1950	8,6050	3,4621	0,2963	0,6918	0,3963	0,2971	0,5865	0,4820	2,9879	100
02.07.2002 12:05	82,1979	8,6043	3,4603	0,2964	0,6918	0,3965	0,2973	0,5860	0,4818	2,9878	100
02.07.2002 12:10	82,1970	8,6043	3,4609	0,2962	0,6921	0,3963	0,2971	0,5863	0,4819	2,9880	100
02.07.2002 12:15	82,2002	8,6041	3,4590	0,2961	0,6919	0,3964	0,2972	0,5854	0,4818	2,9879	100
02.07.2002 12:20	82,1980	8,6063	3,4598	0,2960	0,6918	0,3962	0,2972	0,5854	0,4820	2,9874	100
02.07.2002 12:25	82,1979	8,6059	3,4594	0,2961	0,6919	0,3963	0,2972	0,5854	0,4818	2,9882	100
02.07.2002 12:30	82,1982	8,6039	3,4604	0,2962	0,6920	0,3964	0,2972	0,5855	0,4819	2,9883	100
02.07.2002 12:35	82,1987	8,6059	3,4583	0,2966	0,6917	0,3963	0,2973	0,5853	0,4819	2,9881	100
02.07.2002 12:40	82,1985	8,6051	3,4595	0,2965	0,6917	0,3964	0,2974	0,5855	0,4819	2,9875	100
02.07.2002 12:45	82,1981	8,6047	3,4594	0,2964	0,6918	0,3966	0,2974	0,5859	0,4818	2,9879	100
02.07.2002 12:50	82,1969	8,6048	3,4601	0,2962	0,6922	0,3964	0,2973	0,5859	0,4818	2,9884	100
02.07.2002 12:55	82,1953	8,6083	3,4586	0,2963	0,6913	0,3961	0,2970	0,5866	0,4820	2,9885	100
02.07.2002 13:00	82,1704	8,6152	3,4617	0,2964	0,6925	0,3962	0,2972	0,5964	0,4821	2,9918	100
02.07.2002 13:05	82,1943	8,6057	3,4605	0,2965	0,6919	0,3966	0,2973	0,5870	0,4820	2,9883	100
02.07.2002 13:11	82,1899	8,6076	3,4605	0,2964	0,6918	0,3966	0,2974	0,5887	0,4820	2,9890	100
02.07.2002 13:16	82,1989	8,6043	3,4590	0,2963	0,6920	0,3964	0,2972	0,5861	0,4817	2,9882	100
02.07.2002 13:21	82,1870	8,6097	3,4605	0,2963	0,6922	0,3965	0,2975	0,5891	0,4818	2,9893	100
02.07.2002 13:26	82,1918	8,6074	3,4611	0,2963	0,6917	0,3965	0,2972	0,5879	0,4819	2,9881	100
02.07.2002 13:31	82,1880	8,6088	3,4615	0,2964	0,6920	0,3966	0,2974	0,5885	0,4819	2,9888	100
02.07.2002 13:36	82,1940	8,6062	3,4595	0,2962	0,6920	0,3964	0,2974	0,5873	0,4822	2,9889	100
02.07.2002 13:41	82,1934	8,6063	3,4602	0,2964	0,6918	0,3965	0,2972	0,5876	0,4820	2,9885	100
04.07.2002 08:44	82,2132	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,6948	0,3973	0,2974	0,5892	[illegible]	[illegible]	[illegible]
04.07.2002 08:49	82,2043	8,6080	3,4347	0,2992	0,6951	0,3974	0,2977	0,5926	0,4821	2,9889	100
04.07.2002 08:54	82,1994	8,6078	3,4379	0,2995	0,6952	0,3978	0,2978	0,5938	0,4821	2,9886	100
04.07.2002 08:59	82,2136	8,6026	3,4355	0,2990	0,6949	0,3976	0,2976	0,5895	0,4821	2,9875	100
04.07.2002 09:04	82,2114	8,6040	3,4352	0,2993	0,6952	0,3976	0,2977	0,5900	0,4820	2,9875	100
04.07.2002 09:09	82,2170	8,6034	3,4325	0,2995	0,6948	0,3975	0,2978	0,5883	0,4817	2,9873	100
04.07.2002 09:14	82,2151	8,6030	3,4332	0,2990	0,6950	0,3976	0,2979	0,5893	0,4822	2,9875	100
04.07.2002 09:19	82,2176	8,6030	3,4317	0,2991	0,6950	0,3975	0,2977	0,5886	0,4822	2,9875	100
04.07.2002 09:24	82,2168	8,6025	3,4326	0,2993	0,6947	0,3976	0,2979	0,5891	0,4821	2,9873	100
04.07.2002 09:29	82,2121	8,6044	3,4352	0,2993	0,6949	0,3976	0,2978	0,5894	0,4821	2,9870	100
04.07.2002 09:34	82,2176	8,6047	3,4304	0,2989	0,6948	0,3976	0,2979	0,5886	0,4820	2,9874	100
04.07.2002 09:39	82,2126	8,6051	3,4336	0,2991	0,6952	0,3977	0,2977	0,5891	0,4821	2,9876	100
04.07.2002 09:44	82,2164	8,6034	3,4314	0,2991	0,6953	0,3976	0,2978	0,5893	0,4821	2,9875	100
04.07.2002 09:49	82,2110	8,6065	3,4335	0,2992	0,6953	0,3977	0,2978	0,5896	0,4820	2,9873	100
04.07.2002 09:54	82,2142	8,6051	3,4317	0,2991	0,6951	0,3977	0,2980	0,5894	0,4821	2,9875	100
04.07.2002 10:00	82,2133	8,6036	3,4333	0,2995	0,6951	0,3977	0,2977	0,5901	0,4820	2,9876	100
04.07.2002 10:05	82,2141	8,6048	3,4310	0,2990	0,6952	0,3976	0,2979	0,5900	0,4822	2,9881	100
04.07.2002 10:10	82,2128	8,6054	3,4308	0,2994	0,6951	0,3977	0,2980	0,5903	0,4819	2,9885	100
04.07.2002 10:15	82,2116	8,6067	3,4316	0,2990	0,6953	0,3977	0,2979	0,5902	0,4820	2,9879	100
04.07.2002 10:20	82,2144	8,6050	3,4305	0,2988	0,6953	0,3976	0,2976	0,5903	0,4822	2,9882	100
04.07.2002 10:25	82,2138	8,6022	3,4337	0,2992	0,6950	0,3976	0,2977	0,5907	0,4821	2,9879	100
04.07.2002 10:30	82,2107	8,6062	3,4326	0,2991	0,6952	0,3976	0,2976	0,5909	0,4822	2,9877	100
04.07.2002 10:35	82,2129	8,6046	3,4320	0,2991	0,6953	0,3976	0,2979	0,5903	0,4821	2,9881	100
04.07.2002 10:40	82,2137	8,6035	3,4315	0,2993	0,6954	0,3979	0,2981	0,5906	0,4820	2,9879	100
04.07.2002 10:45	82,2115	8,6048	3,4327	0,2994	0,6952	0,3978	0,2979	0,5907	0,4821	2,9878	100
04.07.2002 10:50	82,2099	8,6065	3,4327	0,2992	0,6954	0,3977	0,2979	0,5904	0,4819	2,9883	100
04.07.2002 10:55	82,2080	8,6067	3,4341	0,2992	0,6950	0,3973	0,2975	0,5911	0,4823	2,9887	100
04.07.2002 11:00	82,1900	8,6106	3,4381	0,2997	0,6958	0,3979	0,2981	0,5973	0,4824	2,9900	100
04.07.2002 11:05	82,2075	8,6048	3,4364	0,2995	0,6951	0,3975	0,2979	0,5913	0,4821	2,9878	100
04.07.2002 11:10	82,1991	8,6066	3,4389	0,2996	0,6952	0,3978	0,2978	0,5942	0,4821	2,9884	100
04.07.2002 11:15	82,2028	8,6055	3,4377	0,2996	0,6949	0,3977	0,2978	0,5937	0,4821	2,9882	100
04.07.2002 11:20	82,2002	8,6064	3,4383	0,2994	0,6952	0,3978	0,2978	0,5940	0,4822	2,9885	100
04.07.2002 11:25	82,1989	8,6075	3,4372	0,2994	0,6952	0,3978	0,2979	0,5949	0,4820	2,9890	100
04.07.2002 11:30	82,1990	8,6094	3,4334	0,2992	0,6955	0,3980	0,2981	0,5955	0,4822	2,9895	100
04.07.2002 11:36	82,1962	8,6071	3,4385	0,2994	0,6956	0,3979	0,2979	0,5958	0,4821	2,9894	100
04.07.2002 11:41	82,1964	8,6090	3,4368	0,2994	0,6953	0,3978	0,2979	0,5960	0,4822	2,9892	100
04.07.2002 11:46	82,1921	8,6094	3,4395	0,2998	0,6955	0,3979	0,2980	0,5964	0,4823	2,9891	100
04.07.2002 11:51	82,1954	8,6080	3,4377	0,2997	0,6955	0,3978	0,2979	0,5964	0,4823	2,9892	100
04.07.2002 11:56	82,1966	8,6090	3,4355	0,2994	0,6956	0,3979	0,2980	0,5962	0,4824	2,9894	100
04.07.2002 12:01	82,1966	8,6098	3,4350	0,2992	0,6955	0,3979	0,2980	0,5963	0,4823	2,9894	100
Average	**82,1887**	**8,6104**	**3,4488**	**0,2976**	**0,6936**	**0,3972**	**0,2978**	**0,5940**	**0,4821**	**2,9900**	
Standard deviation	**0,0130**	**0,0044**	**0,0157**	**0,0014**	**0,0015**	**0,0006**	**0,0003**	**0,0048**	**0,0002**	**0,0016**	
U_{RXi}	**0,0259**	**0,0087**	**0,0314**	**0,0028**	**0,0030**	**0,0013**	**0,0007**	**0,0095**	**0,0004**	**0,0032**	

Tabell1: Eksempel på resultater fra stabilitetstest (repeterbarhet)/tilfeldige variasjoner