

## Regelverkskrav til gasskromatograf (komposisjonsanalyse)

v/ Rune Øverland, Trainor Elsikkerhet AS

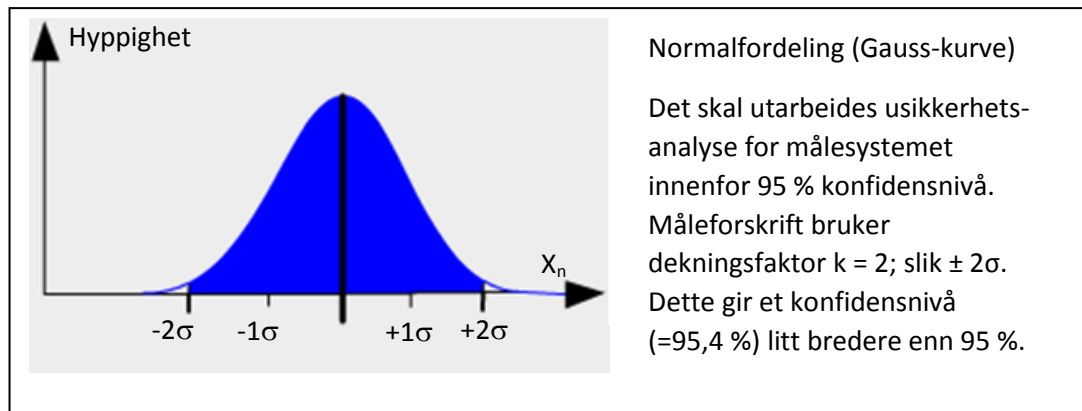
Denne artikkelen retter søkelyset på komposisjonsanalyse, og om en online gasskromatograf møter kravene satt i Måleforskriften (Forskrift om måling av petroleum for fiskale formål og for beregning av CO<sub>2</sub> -avgift) eller ikke.

Her er kravene (§ 8):

Delkomponent	Sløyfeusikkerhetsgrenser	Usikkerhetsgrenser til komponent/Linearitetsbånd	Repetierbarhetsgrenser (bånd)
Online Gasskromatograf	NA	0,30 % av brennverdi	0-25 mol %: 0,02 mol % 25-100 mol %: 0,05 mol %.
Brennverdi gass	NA	0,30 % av brennverdi	NA

§ 26 i Måleforskriften sier at: kalibreringsmetodene skal være slik at systematiske målefeil unngås eller kompenseres for.

Når vi gjør målinger sitter vi igjen med typiske små, tilfeldige variasjoner. Disse har en tendens til å følge normalfordelingskurven.



Merk deg at Måleforskriftens verdier i § 8 er oppgitt i et 'bånd' for repeterbarhetsgrenser.

Dette innebærer at intervallet mellom punktene (-2σ) og (+2σ) for gasser med konsentrasjonen 0 → 25 [mol %] skal være ± 0,02 [mol %]; det vil si et intervall på 0,04 [mol %].

Intervallet mellom punktene (-2σ) og (+2σ) for gasser med konsentrasjonen 25 → 100 [mol %] skal være ±0,05 [mol %]; det vil si et intervall på 0,10 [mol %].

For å verifisere om vår gasskromatograf klarer kravet på  $U_{H_s} < 0,30 \left[ \frac{kJ}{Sm^3} \right]$  skal vi bruke følgende formel:

$$U_{H_s} = \frac{\sqrt{\sum [H_s - H_{s_i}]^2 \cdot \left[ \frac{U_{x_i}}{100} \right]^2}}{H_s} \cdot 100 \text{ [mol \%]}$$

Vi har et stykke å gå før vi kan sette inn verdiene inn i formelen, så vi må gjøre dette i etapper.

Der hvor det refereres til gasskromatografen på volumbasis (enhet  $\left[ \frac{kJ}{Sm^3} \right]$ ), refereres det til standard måletemperatur [15 °C] og referanse forbrenningstemperatur [25 °C].

Anerkjent norm er NORSOK standarden Metering. I skrivende stund er det I-104 som er relevant for gasskromatografer. Standarden I-104 (gass) og I-105 (olje) er under revisjon, og kommer ut i en ny, felles utgave I-106.

Det refereres også til 'Guide to the Expression and Uncertainty in Measurements' – GUM – for utledning av formler.

[http://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM\\_100\\_2008\\_E.pdf](http://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf)

## Usikkerhetskomponenter ( $U_{X_i}$ )

For å komme frem til om vår gasskromatograf klarer kravet, trenger vi først å kalkulere total utvidet usikkerhet ( $U_{X_i}$ ) for hver enkelt gasskomponent (som meten, etan, propan og så videre).

Standard avvik for en normalfordeling:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_n)^2}$$

hvor:

- $\sigma$  er ett standard avvik
- $n$  er antall 'medlemmer' av utvalget
- $\bar{x}_n$  er sentralverdien (gjennomsnittet) av utvalget
- $x_i$  er verdien på et 'medlem'

Den totale utvidede usikkerhetsverdien basers igjen på disse tre usikkerhetskomponentene:

Egenskap	Symbol
Repeterbarhet	$U_{RX_i}$
Kalibreringsgass	$U_{CX_i}$
Linearitet	$U_{LX_i}$

Det legges til grunn at usikkerhetene ikke alltid trekker i samme retning; det vil si alle er ikke høye eller alle er lav samtidig, men en kombinasjon av dette. Det er derfor trolig at den kombinerte usikkerheten er mindre enn summen av de individuelle kildene.

Den kombinerte usikkerheten regnes derfor ut etter Kvadratrot-Sum-Kvadrat-metoden.

Den totale utvidede usikkerheten for hver gasskomponent (metan, etan, propan og så videre) kalkuleres slik:

$$U_{X_i} = \sqrt{(U_{RX_i})^2 + (U_{CX_i})^2 + (U_{LX_i})^2} \text{ [mol \%]}$$

## Usikkerhetskomponent repeterbarhet ( $U_{RX_i}$ )

Når vi skal teste stabilitetsegenskapene til vår gasskromatograf, setter vi den på test i 48 timer. Om lag hvert femte minutt skal den gjøre en avlesning av en stabil, fast gasskomposisjon.

I NORSOK standarden I-104 sin tabell D.1 (innsatt i denne artikkelen) er det gjengitt et utdrag av en slik test. I den testperioden ble det utført 577 analyser.

For metan hadde vi i denne testen en gjennomsnittlig målt verdi på  $\bar{x}_{metan} = 82,1887$  [mol %]. Variasjonen av enkeltmålingene uttrykt ved ett Standard avvik ( $\sigma_{metan}$ ) ble kalkulert til 0,0130 [mol %].

Usikkerhetsgrense, angitt ved 95 % konfidens ( $k = 2$  for en normalfordeling):

$$U_{RX_i} = 2 \cdot \sigma \text{ [mol \%]}$$

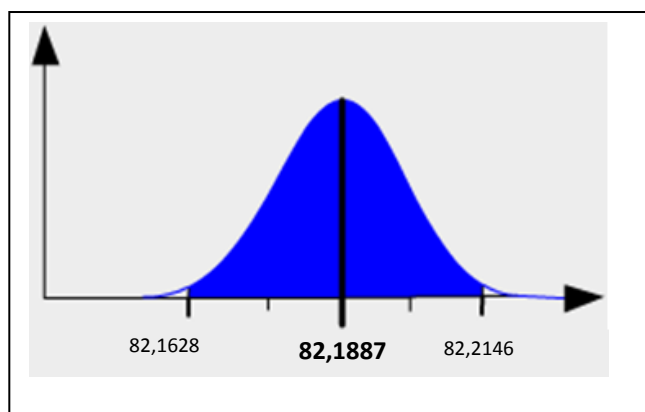
For metan<sub>95% konfidensnivå</sub>:

$$U_{RX_{metan}} = 2 \cdot 0,0130 \approx 0,0259 \text{ [mol \%]}$$

$$\text{Øvre grenseverdi}_{95\% \text{ konfidensnivå}} = 82,1887 + 0,0259 = 82,2146 \text{ [mol \%]}$$

$$\text{Nedre grenseverdi}_{95\% \text{ konfidensnivå}} = 82,1887 - 0,0259 = 82,1628 \text{ [mol \%]}$$

$$\text{Dette gir oss repeterbarhetsbåndet} = 2 \cdot 0,0259 = 0,0518 \text{ [mol \%]}$$



Spørsmålet er om vår gasskromatograf møter kravene i Måleforskriften med hensyn til repeterbarhet (stabilitet).

Dette er kravet:

Delkomponent	Sløyfeusikkerhetsgrenser	Usikkerhetsgrenser til komponent/Linearitetsbånd	Repeterbarhetsgrenser (bånd)
Online Gasskromatograf	NA	0,30 % av brennverdi	0-25 mol %: 0,02 mol % 25-100 mol %: 0,05 mol %.
Brennverdi gass	NA	0,30 % av brennverdi	NA

For metan, som i vårt tilfelle ligger i området 25 → 100 [mol %] er kravet ± 0,05 [mol %]. Vår gaskromatograf fikk intervallet 0,0518 [mol %] som er lavere enn kravet 0,10 [mol %].

	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	3,4588	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	8,6057	3,4602	0,2963	0,6918	0,3973	0,2974	0,5892	0,4821	2,9889	100
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
<b>Average</b>	<b>82,1887</b>	<b>8,6104</b>	<b>3,4488</b>	<b>0,2976</b>	<b>0,6936</b>	<b>0,3972</b>	<b>0,2978</b>	<b>0,5940</b>	<b>0,4821</b>	<b>2,9900</b>	
<b>Standard deviation</b>	<b>0,0130</b>	<b>0,0044</b>	<b>0,0157</b>	<b>0,0014</b>	<b>0,0015</b>	<b>0,0006</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,0048</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,0016</b>	
<b>U<sub>RXi</sub></b>	<b>0,0259</b>	<b>0,0087</b>	<b>0,0314</b>	<b>0,0028</b>	<b>0,0030</b>	<b>0,0013</b>	<b>0,0007</b>	<b>0,0095</b>	<b>0,0004</b>	<b>0,0032</b>	

Tabell D.1: Eksempel på langtidstest av repeterbarhet (stabilitet)

For etan<sub>95% konfidensnivå</sub>:

$$U_{RX_{etan}} = 2 \cdot 0,0044 \approx 0,0087 \text{ [mol \%]}$$

La oss sjekke etan. Den gjennomsnittlige etanverdien var  $\bar{x}_{etan} = 8,610$  [mol %]; ergo er kravet et repeterbarhetsbånd lik  $\pm 0,02$  [mol %]. Vår gasskromatograf hadde et repeterbarhetsintervall lik  $(2 \cdot 0,0087) = 0,0174$  [mol %]; altså godt innenfor kravet.

La oss sjekke propan. Denne hadde en gjennomsnittverdi på  $\bar{x}_{propan} = 3,4488$  [mol %]. Da 48-timer testet startet lå verdiene rundt 3,46 [mol %], og da testen ble avsluttet hadde propanverdien sunket til 3,43 [mol %]. Det ble kalkulert en variasjon uttrykt ved standard avvik på 0,0157 [mol %].

For propan<sub>95% konfidensnivå</sub>:

$$U_{RX_{propan}} = 2 \cdot 0,0157 \approx 0,0314 \text{ [mol \%]}$$

Sjekker vi dette opp mot kravet i Måleforskrift, ser vi at repeterbarhetsintervallet  $(2 \cdot 0,0314) = 0,0628$  [mol %] ligger utenfor kravverdien på  $U_{RX_i} = \pm 0,02$  [mol %].

## Usikkerhetskomponent kalibreringsgass ( $U_{CX_i}$ )

Neste test for vår gasskromatograf er å gjennomføre en kalibrering. Vi tenker oss at vi har tre ulike kalibreringsgasser, men litt ulik sammensetning. Kalibreringsgassene har sertifikat.

I NORSOK standarden er det i tabell D.2 gjengitt et eksempel (innsatt i denne artikkelen).

Calibration gases											
Component	Gas # 1			Gas # 2			Gas # 3			Working range defined by the three calibration gases (mole %)	Average of the 3 gases Uncertainty (k=2) $U_{CX_i}$ (%)
	Concentration (mole %)	Relative uncertainty (k=2) $U_{RelX_i}$ (%)	Uncertainty (k=2) $U_{CX_i}$ (%)	Concentration (mole %)	Relative uncertainty (k=2) $U_{RelX_i}$ (%)	Uncertainty (k=2) $U_{CX_i}$ (%)	Concentration (mole %)	Relative uncertainty (k=2) $U_{RelX_i}$ (%)	Uncertainty (k=2) $U_{CX_i}$ (%)		
	C1	87,140	0,20	0,174	82,160	0,20	0,164	78,070	0,20		
C2	5,4300	0,50	0,0272	6,6700	0,50	0,0334	7,4600	0,50	0,0373	5,43 - 7,46	0,0326
C3	3,0100	0,50	0,0151	3,4200	0,50	0,0171	3,8500	0,50	0,0193	3,01 - 3,85	0,0171
iC4	0,3030	1,00	0,0030	0,4100	1,00	0,0041	0,5090	1,00	0,0051	0,303 - 0,509	0,0041
nC4	0,9530	1,00	0,0095	1,0800	0,50	0,0054	1,2300	0,50	0,0062	0,953 - 1,23	0,0070
neoC5	0			0			0				
iC5	0,2010	1,00	0,0020	0,2430	1,00	0,0024	0,4080	1,00	0,0041	0,201 - 0,408	0,0028
nC5	0,2490	1,00	0,0025	0,3030	1,00	0,0030	0,3570	1,00	0,0036	0,249 - 0,357	0,0030
C6	0,3290	1,00	0,0033	0,3890	1,00	0,0039	0,4500	1,00	0,0045	0,329 - 0,45	0,0039
N2	0,4250	1,00	0,0043	0,3050	1,00	0,0031	0,9960	1,00	0,0100	0,305 - 0,996	0,0058
CO2	1,9600	0,50	0,010	5,0200	0,50	0,025	6,6700	0,50	0,033	1,96 - 6,67	0,0228
O2	0			0			0				
GCV (kJ/Sm <sup>3</sup> )	42 137			42 011			42 143				42 097

Tabell D.2: Eksempel på tre kalibreringsgasser og deres usikkerheter for hvert enkelt komponent.

NORSOK standarden setter følgende krav:

Komponentområde (mol %)	Sertifisert usikkerhet (mol %) $U_{CX_i}$
0,1 til 0,25	$0,05 \cdot X_i$
0,25 til 1	$0,01 \cdot X_i$
1 til 10	$0,005 \cdot X_i$
10 til 50	$0,002 \cdot X_i$
50 til 100	$0,002 \cdot X_i$

Det kalkuleres totale usikkerhetsverdier ( $U_{CX_i}$ ) for de ulike gasskomponentene.

La oss se på noen tilfeller for kalibreringsgass nummer 1. Her er metan-konsentrasjonen i sertifikatet oppgitt til 87,140 [mol %]. I følge NORSOK standarden er den relative usikkerhetskomponenten  $U_{RelX_{metan}}$  0,2 prosent (= 0,002) i intervallet 50 til 100 [mol %].

$$U_{CX_{metan}} = 0,002 \cdot 87,140 = 0,174 \text{ [mol \%]}$$

For metan<sub>95% konfidensnivå</sub>:

	Kalibreringsgass 1	Kalibreringsgass 2	Kalibreringsgass 3	Gjennomsnitt
$U_{CX_{metan}}$	0,174	0,164	0,156	0,1649

For etan er den relative usikkerhetskomponenten  $U_{RelX_{etan}}$  0,5 prosent (= 0,005) i intervallet 1 til 10 [mol %].

Vi kalkulerer den gjennomsnittlige, totale usikkerhetsverdien ( $U_{CX_i}$ ) for de andre gasskomponentene. Disse er oppsummert i kolonnen lengst til høyre i tabell D.2.

## Usikkerhetskomponent linearitet ( $U_{LX_i}$ )

Den siste testen for vår gasskromatograf er å gjennomføre en sjekk av lineariteten.

Lineariteten sjekkes ved å sende gjennom tre ulike gasskomposisjoner. Hver kalibreringsgass analyseres ved ti etterfølgende sykluser.

NORSOK standarden har gjengitt i D.3 en tabell (innsatt i denne artikkel) på en slik linearitetstest.

Linearity test gas # 1													
Component	From calibration gas certificate	Gas Chromatograph readings											Deviation (mol%)
	Concentration (mole %)	1.run	2.run	3.run	4.run	5.run	6.run	7.run	8.run	9.run	10.run	Average (mol%)	
C1	87,14	87,12	87,12	87,12	87,12	87,12	87,12	87,12	87,12	87,11	87,12	87,122	-0,018
C2	5,43	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	5,449	0,019
C3	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01	3,010	0,000
iC4	0,303	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,3037	0,0007
nC4	0,953	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,9510	-0,0020
neo-C5	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	0,0000
iC5	0,201	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,2012	0,0002
nC5	0,249	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,2493	0,0003
C6+	0,329	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,3293	0,0003
N2	0,425	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,4111	-0,0139
CO2	1,96	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97	1,974	0,014
O2	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000

Linearity test gas # 2													
Component	From calibration gas certificate	Gas Chromatograph readings											Deviation (mol%)
	Concentration (mole %)	1.run	2.run	3.run	4.run	5.run	6.run	7.run	8.run	9.run	10.run	Average (mol%)	
C1	82,16	82,16	82,15	82,16	82,16	82,16	82,15	82,15	82,15	82,16	82,154	-0,006	
C2	6,67	6,67	6,67	6,67	6,67	6,67	6,67	6,67	6,67	6,67	6,672	0,002	
C3	3,42	3,42	3,42	3,42	3,42	3,42	3,42	3,42	3,42	3,42	3,419	-0,001	
iC4	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,412	0,0021	
nC4	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,081	0,0006	
neo-C5	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,0000	
iC5	0,243	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,243	0,0003	
nC5	0,303	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,304	0,0005	
C6+	0,389	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,392	0,0027	
N2	0,305	0,30	0,30	0,31	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,304	-0,0009	
CO2	5,02	5,02	5,02	5,02	5,02	5,02	5,02	5,02	5,02	5,02	5,020	0,000	
O2	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	

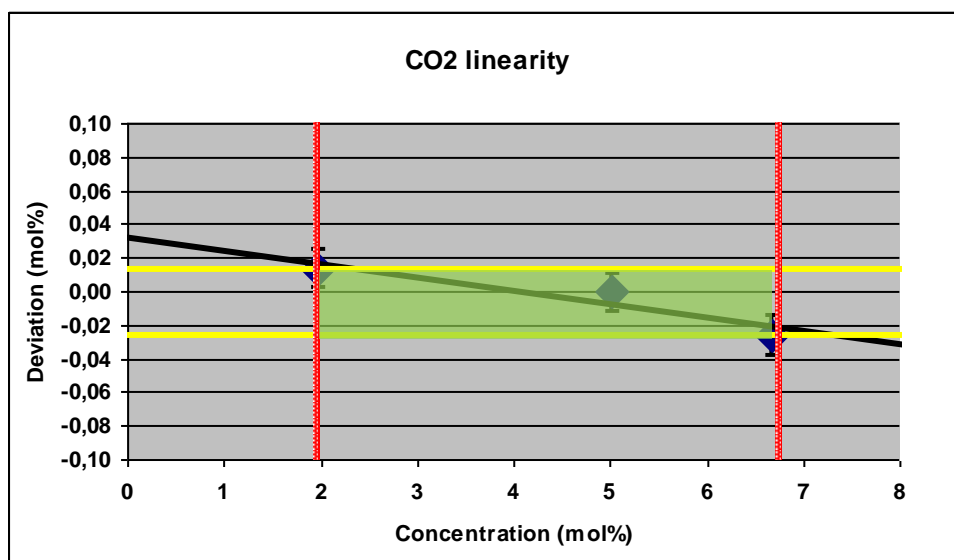
Linearity test gas # 3													
Component	From calibration gas certificate	Gas Chromatograph readings											Deviation (mol%)
	Concentration (mole %)	1.run	2.run	3.run	4.run	5.run	6.run	7.run	8.run	9.run	10.run	Average (mol%)	
C1	78,07	78,19	78,20	78,20	78,19	78,19	78,20	78,20	78,19	78,19	78,20	78,195	0,125
C2	7,46	7,44	7,44	7,44	7,44	7,44	7,44	7,44	7,44	7,44	7,44	7,438	-0,022
C3	3,85	3,83	3,82	3,82	3,83	3,82	3,82	3,83	3,83	3,83	3,824	-0,026	
iC4	0,509	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,506	-0,0035
nC4	1,23	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,236	0,0057	
neo-C5	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,0000	
iC5	0,408	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,406	-0,0015	
nC5	0,357	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,358	0,0008	
C6+	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,453	0,0029	
N2	0,996	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,941	-0,0551	
CO2	6,67	6,64	6,64	6,64	6,64	6,64	6,64	6,64	6,64	6,64	6,644	-0,026	
O2	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	

Tabell D.3: Linearitetstest ved bruk av tre ulike kalibreringsgasser

La oss kikke litt nærmere på de data testen ga oss.

Vi starter med linearitetstest nummer 1, og ser på metan. For de 10 enkelttestene var det en gjennomsnittlig målt metanverdi på  $\bar{x}_{metan} = 87,122$  [mol %]. Kalibreringsgassen hadde en metanverdi i vårt tilfelle lik 87,14 [mol %].

Vi har ingen nøyaktig forhåndskjennskap til distribusjon av data. Følger de normalfordeling, rektangulær distribusjon, triangulær distribusjon eller en annen type distribusjon?



NORSOK figur D.1: Grafisk representasjon av resultatene for linearitetstesten av CO<sub>2</sub>.

For kalibreringsgass nummer 1 hadde vi en sertifisert CO<sub>2</sub>-konsentrasjon på 1,96 [mol %]. Dette fremkommer som den røde venstre vertikale streken. I dette punktet ble det målt en differanse mellom gjennomsnittlig avlest verdi og sertifisert verdi ( $1,974 - 1,96 = +0,014$  [mol %]). Denne differansen fremkommer som den gule øverste streken.

For kalibreringsgass nummer 3 hadde vi en sertifisert konsentrasjon på 6,67 [mol %]. Dette fremkommer som den røde høyre vertikale streken. I dette punktet ble det målt en differanse mellom gjennomsnittlig avlest verdi og sertifisert verdi ( $6,644 - 6,67 = -0,026$  [mol %]). Dette fremkommer som den gule nederste streken.

Jeg har fargelagt et grønt område, hvor det på grunn av ulineariteter kan forekomme punkter; begrenset av de gule strekene.

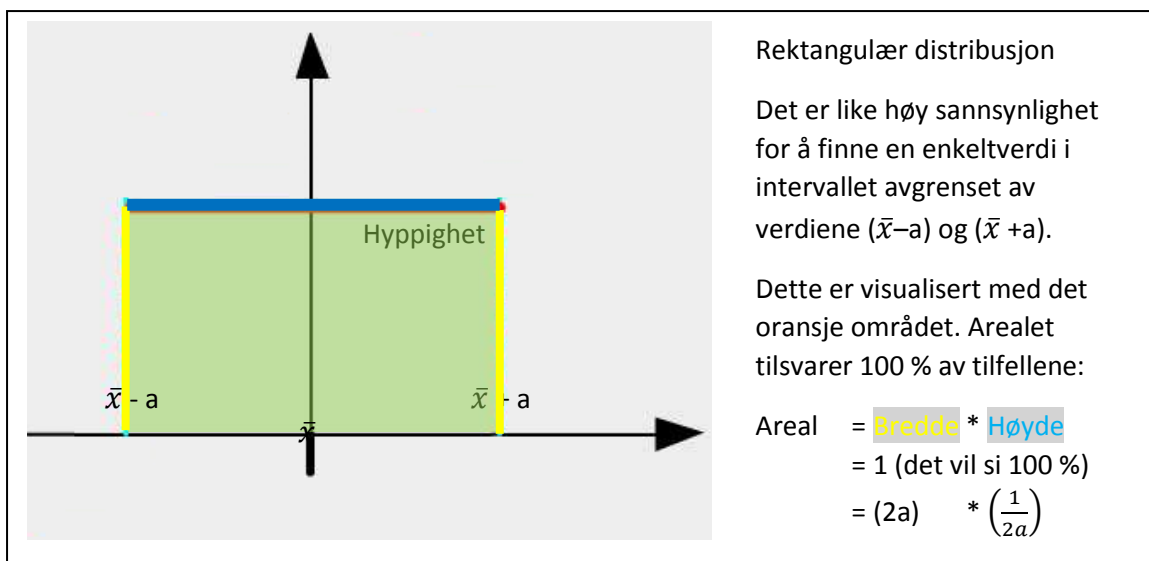
Det er ingen preferanser for at en enkeltverdi av konsentrasjonen (mellom 1,96 og 6,67 for CO<sub>2</sub>) skal ligge ett bestemt sted i «vertikalen», eller har en klar tendens til for eksempel ligge rundt en sentralverdi (gjennomsnittsverdi).

NORSOK standarden definerer at vi har å gjøre med rektangulær distribusjon. Det refereres til GUM (2008-versjon punkt 4.3.7)

En rektangulær distribusjon innebærer at det er like stor sannsynlighet for at verdi ligger i alle punkter i et område, og ikke nødvendigvis rundt en gjennomsnittsverdi (normalfordeling eller triangulær distribusjon).

For eksempel; når vi sender inn kalibreringsgass nummer 2 med CO<sub>2</sub>-konsentrasjon 5,02 [mol %] hadde vi ingen preferanser hvor dette punktet skulle ligge langs den vertikale akse i diagrammet; *bare ett eller annet sted på den lille streken.*





Vi tenker oss et intervall som er avgrenset av verdiene  $(\bar{x} - a)$  og  $(\bar{x} + a)$  som begge ligger på hver side av sentralverdi  $(\bar{x})$ . De gule strekene i figuren tilsvarer de horisontale strekene i figur D.1. Videre; det er like stor sannsynlighet for at en verdi ligger på et sted i dette intervallet. For alle praktiske formål sier vi at alle verdier må forekomme i intervallet gitt av verdiene  $(\bar{x} - a)$  og  $(\bar{x} + a)$ . NORSOK standarden forutsettes at det er symmetri, slik at området (linearitetsbåndet) kan tallfestes som  $\pm a$ .

Vi kalkulerer linearitetsbåndet slik for metan:

	Linearitetstest 1 (Gjennomsnitt – kalibrering)	Linearitetstest 2 (Gjennomsnitt – kalibrering)	Linearitetstest 3 (Gjennomsnitt – kalibrering)
Metan	= 87,122 – 87,14 = -0,018 [mol %]	= 82,154 – 82,16 = - 0,006 [mol %]	= 78,195 – 78,07 = 0,125 [mol %]

For hver av gassene skal det kalkuleres et maksimum linearitetsbånd. For metan var linearitetsbåndet:

Linearitetsbånd = Maksimum differanse – Minimum differanse

$$= 0,125 \text{ [mol \%]} - (-0,018) \text{ [mol \%]}$$

$$= 0,143 \text{ [mol \%]}$$

Vi er nå klare for å kalkulere den totale utvidere usikkerhetskomponenten grunnet ulineariteter.

Standard usikkerhet for rektangulær distribusjon av data har følgende sammenheng:

$$u_{X_i} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

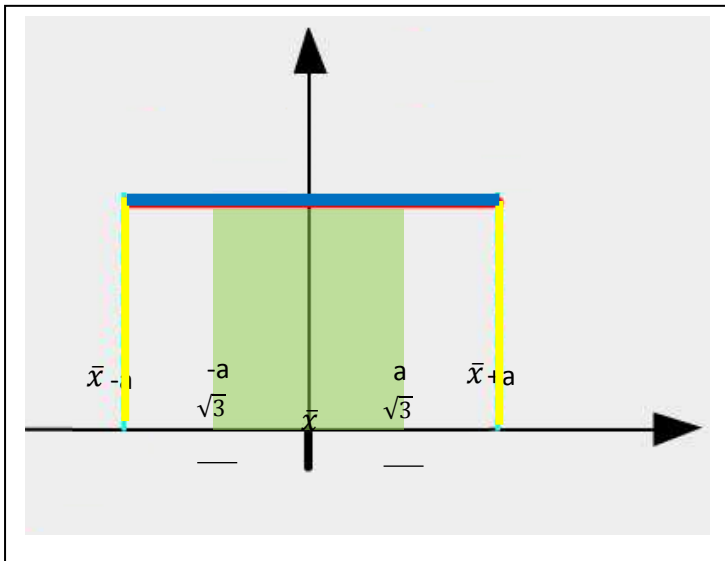
hvor 'a' er halvparten av linearitetsintervallet.

Når utvidet standard usikkerhet med dekningsfaktor  $k=2$ :

$$U_{X_i} = k \cdot u_{X_i} = 2 \cdot \frac{a}{\sqrt{3}} = 2 \cdot \frac{\frac{\text{Linearitetsbånd}}{2}}{\sqrt{3}} = \frac{\text{Linearitetsbånd}}{\sqrt{3}}$$

Vi finner utvidet standard usikkerhet slik for metan:

$$C1 \rightarrow U_{LX_{metan}} = \frac{[0,125 - (-0,018)]}{\sqrt{3}} = \frac{0,143}{\sqrt{3}} = 0,0825 \text{ [mol \%]}$$



Det kan vises at det er  $(\frac{1}{\sqrt{3}})$  sannsynlighet, det vil si 57,7 prosent (her visualisert med grønt område), at en måleverdi ligger i intervallet gitt av verdiene  $\frac{\pm a}{\sqrt{3}}$ . Når vi i henhold til NOKSOK skal bruke dekningsfaktor  $k = 2$ , får vi et prosentvis intervall på 115 % i stedet for 95 % slik det står i Måleforskriften i og med at vi nå snakker om rektangulær distribusjon og ikke normalfordeling.

Dersom vi ville komme tilbake til et konfidensnivå på 95 prosent, skulle vi brukt en k-verdi lik:

$$k' = \frac{95}{(\frac{1}{\sqrt{3}})} [\%] = 165 [\%] = 1,65$$

Modifisert formel<sub>95% konfidensnivå</sub>:

Utvidet standard usikkerhet ( $k' = 1,65$ ) for 95 % konfidens:

$$U_{X_i} = k' \cdot u_{X_i} = 1,65 \frac{a}{\sqrt{3}} = 1,65 \frac{\text{Linearitetsbånd}}{\frac{2}{\sqrt{3}}} = 1,65 \frac{0,143}{\frac{2}{\sqrt{3}}} = 0,0681 \text{ [mol \%]}$$

Som vi ser er den usikkerhetsgrensen som NORSOK angir med  $k = 2$  naturligvis større enn med  $k' = 1,65$ .

I NORSOK standarden er det i tabell D.4 (innsatt i denne artikkel) oppsummert linearitetsverdier for alle gasskomponentene for de tre testene. Vi kalkulerer  $U_{LX_i}$  for de øvrige gasskomponentene. Verdiene ( $U_{LX_i}$ ) er oppsummert i kolonnen lengst til høyre i tabell D.4.

Linearity calculation							
Component	Gas # 1	Gas # 2	Gas # 3	Maximum difference			Uncertainty due to linearity  Uncertainty (k=2) $U_{LX_i}$ (%)
	Deviation (mole %)	Deviation (mole %)	Deviation (mole %)	Maximum deviation (mole %)	Minimum deviation (mole %)	Maximum difference (mole %)	
C1	-0,018	-0,006	0,125	0,125	-0,018	0,143	0,0825
C2	0,019	0,002	-0,022	0,019	-0,022	0,041	0,0238
C3	0,000	-0,001	-0,026	0,000	-0,026	0,026	0,0147
iC4	0,001	0,002	-0,003	0,002	-0,003	0,006	0,0032
nC4	-0,002	0,001	0,006	0,006	-0,002	0,008	0,0045
neoC5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000
iC5	0,000	0,000	-0,002	0,000	-0,002	0,002	0,0010
nC5	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,0003
C6+	0,000	0,003	0,003	0,003	0,000	0,003	0,0015
N2	-0,014	-0,001	-0,055	-0,001	-0,055	0,054	0,0313
CO2	0,014	0,000	-0,026	0,014	-0,026	0,040	0,0229
O2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000

Tabell D.4: Oppsummerte verdier for linearitetstesten

I øvre høyre hjørne ser vi at det i NORSOK standarden brukes dekningsfaktor  $k=2$ .

## Kombinert usikkerhet

Vi kan nå kalkulere den kombinerte usikkerheten for hver enkelt gasskomponent slik:

$$U_{X_i} = \sqrt{(U_{RX_i})^2 + (U_{CX_i})^2 + (U_{LX_i})^2} \text{ [mol \%]}$$

For metan<sub>95% konfidensnivå</sub>:

$$U_{X_{metan}} = \sqrt{(0.0259)^2 + (0.1649)^2 + (0.0825)^2} = 0,1862 \text{ [mol \%]}$$

For metan ser vi at av de tre faktorene, er det først og fremst usikkerheter i forhold til kalibreringsgassen i vårt tilfelle som bidrar til den totale usikkerhetskomponenten for metan.

NORSOK standarden oppsummerer i tabell D.5 (innsatt i denne artikkel) de totale utvidede usikkerheter ( $U_{X_i}$ ) for hvert enkelt gasskomponent i kolonnen lengst til høyre i tabellen.

Calculation of uncertainty pr. component, $U_{X_i}$				
Component	Calibration gas	Repeatability	Linearity	Total expanded uncertainty per. component  $U_{X_i} = (U_{R_{X_i}}^2 + U_{C_{X_i}}^2 + U_{L_{X_i}}^2)^{0,5}$ (mole %)
	Uncertainty (k=2) $U_{C_{X_i}}$ (mole %)	Uncertainty (k=2) $U_{R_{X_i}}$ (mole %)	Uncertainty (k=2) $U_{L_{X_i}}$ (mole %)	
C1	0,1649	0,0259	0,0825	0,1862
C2	0,0326	0,0087	0,0238	0,0413
C3	0,0171	0,0314	0,0147	0,0387
iC4	0,0041	0,0028	0,0032	0,0059
nC4	0,0070	0,0030	0,0045	0,0088
neoC5				
iC5	0,0028	0,0013	0,0010	0,0033
nC5	0,0030	0,0007	0,0003	0,0031
C6+	0,0039	0,0095	0,0015	0,0104
N2	0,0058	0,0004	0,0313	0,0318
CO2	0,0228	0,0032	0,0229	0,0324
O2				

Tabell D.5: Kalkulasjon av usikkerheter av brennverdien ( $U_{H_S}$ )

Calculation of uncertainty of calorific value, $U_{H_s}$				
Component	$H_s = 42\ 097$ kJ/Sm <sup>3</sup>			Total expanded uncertainty per. component  $U_{X_i} = (U_{R_{X_i}}^2 + U_{C_{X_i}}^2 + U_{L_{X_i}}^2)^{0,5}$ (mole %)
	$(H_s - H_{si})^2 \times (U_{X_i}/100)^2$	$H_s - H_{si}$ (kJ/Sm <sup>3</sup> )	$H_{si}$ (kJ/Sm <sup>3</sup> )	
C1	68,049	4 430	37 667	0,1862
C2	97,563	-23 908	66 005	0,0413
C3	400,854	-51 757	93 854	0,0387
iC4	21,607	-79 205	121 302	0,0059
nC4	49,356	-79 591	121 688	0,0088
neoC5		-106 543	148 640	0,0000
iC5	12,342	-107 145	149 242	0,0033
nC5	11,223	-107 438	149 535	0,0031
C6+	197,593	-135 316	177 413	0,0104
N2	179,554	42 097	0	0,0318
CO2	186,566	42 097	0	0,0324
O2		42 097	0	0,0000
Sum	1224,707			
Square root of sum	35,0			
$U_{H_s}$ (kJ/Sm <sup>3</sup> )	35,0			
$U_{H_s}$ (% of $H_s$ )	0,08 %			

Tabell D.6: Kalkulasjon av usikkerheter av brennverdien ( $U_{H_S}$ )

Som nevnt, er den utvidede kombinerte usikkerhetsverdien for metan 0,1862 og for etan 0,0413 og så videre.

Våre tre kalibreringsgasser hadde følgende brennverdier (slik kalkulert etter ISO 6976), og gjengitt i tabell D.2, samt gjennomsnittlig brennverdi:

	Kalibreringsgass 1	Kalibreringsgass 2	Kalibreringsgass 3	Gjennomsnitt
$H_s \left[ \frac{kJ}{Sm^3} \right]$	42137	42011	42143	= 42097

$$G_{CV} = \frac{Gass1+Gass2+Gass3}{3} = \frac{42137+42011+42143}{3} = 42097 \left[ \frac{kJ}{Sm^3} \right]$$

Vi begynner å nærme oss slutten! Vi skal beregne usikkerheten for brennverdien slik:

$$U_{H_s} = \sqrt{[\Delta H_1 \cdot U_{x_1}]^2 + [\Delta H_2 \cdot U_{x_2}]^2 \dots + [\Delta H_n \cdot U_{x_n}]^2} \left[ \frac{kJ}{Sm^3} \right]$$

hvor;

$\Delta H_1$  er differansen i brennverdi mellom metan og gjennomsnittet for blandingen

$U_{x_1}$  er den totale utvidede usikkerhetsverdien for metan

For metan vil det se slik ut:

$$\Delta H_1 = H_s - H_{s_i} = 42097 - 37667 = 4430 \left[ \frac{kJ}{Sm^3} \right]$$

Og videre for metan:

$$[\Delta H_1 \cdot U_{x_1}]^2 = 4430^2 \cdot 0,001862^2 = 68,049$$

Sammenfattet får vi følgende formel; hvor vi summerer bidragene for alle gasskomponentene slik:

$$U_{H_s} = \sqrt{\sum [H_s - H_{s_i}]^2 \cdot \left[ \frac{U_{x_i}}{100} \right]^2}$$

Tar vi en nærmere kikk på tabell D.6, ser vi at spesielt propan (komponent C3) bidrar mye med sine 400,563 av totalen på 1224,707. En viktig årsak til dette er at 48-timers stabilitetstesten for propan ga store variasjoner i avlesninger, og derav ga relativt store usikkerhetsbidrag.

C1	68,049
C2	97,563
C3	400,854
iC4	21,607
nC4	49,356

Og, selv om metan hadde de desidert høyeste totale utvidede usikkerhetsfaktoren med  $U_{x_{metan}} = 0,1862$  var usikkerheten i brennverdbidraget relativt beskjeden (68,049).

Fra tabell D.6 henter vi verdier, og formelen vår ser da slik ut:

$$U_{H_s} = \sqrt{1224,707} = 35,0 \left[ \frac{kJ}{Sm^3} \right]$$

Det som gjenstår er å kalkulere hvor stor andel denne verdien har i forhold til gjennomsnittlig brennverdi; slik:

$$U_{H_s} = \frac{35,0}{42097} \cdot 100 [\%] = \mathbf{0,08} [\% \text{ av } H_s]$$

## Oppsummering

Vi startet med krav i Måleforskriften:

Delkomponent	Sløyfeusikkerhetsgrenser	Usikkerhetsgrenser til komponent/Linearitetsbånd	Repeterbarhetsgrenser (bånd)
Online Gasskromatograf	NA	0,30 % av brennverdi	0-25 mol %: 0,02 mol % 25-100 mol %: 0,05 mol %.
Brennverdi gass	NA	0,30 % av brennverdi	NA

Usikkerhetsgrenser<sub>95% konfidensnivå</sub> til komponent er 0,30 [% av brennverdi].

$$U_{H_s} = \frac{\sqrt{\sum [H_s - H_{s_i}]^2 \cdot \left[ \frac{U_{x_i}}{100} \right]^2}}{H_s} \cdot 100 [\%]$$

Gjennom en omfattende langtidstest og kalibrering med 3 ulike gasskomposisjoner, fant vi at usikkerheten til vår gasskromatograf var 0,08 [% av brennverdi].

I og med at vår verdi på  $U_{H_s} = 0,08$  [% av brennverdi] er mindre enn kravet på 0,30 [% av brennverdi], kan vi konkludere at vår gasskromatograf besto testen.

Til slutt rettes takk til Rolf Skatvedt (Total Fiscal Metering AS) for bidrag til denne artikkelen.

Med vennlig hilsen

Trainor Elsikkerhet AS  
Rune Øverland, Senior Ingeniør  
Tønsberg, juni 2014