

Campuran gas — Pembuatan secara gravimetri — Korelasi Mastering dalam komposisi

Gas mixtures — Gravimetric preparation — Mastering correlations in composition

(ISO/TS 29041:2008 dan ISO/TS 29041:2008/Cor.1:2009, IDT)

Pengguna dari RSNI ini diminta untuk menginformasikan adanya KI dalam dokumen ini, bila diketahui, serta memberikan informasi pendukung lainnya (pemilik KI, bagian yang terkena KI, alamat pemberi KI dan lain-lain).

Daftar isi

Daftar isi	i
Prakata	ii
Pendahuluan	iii
1 Ruang lingkup	1
2 Acuan normatif	1
3 Simbol dan istilah yang disingkat	1
4 Pembuatan campuran secara gravimetri	3
5 Konversi satuan	9
6 Pencantuman data kemurnian	11
7 Perhitungan sifat gas	17
8 Ringkasan dan rekomendasi	21
Lampiran A (normatif) Pendekatan umum untuk perhitungan ketidakpastian	23
Bibliografi	29

Prakata

SNI ISO/TS 29041:2008, *Campuran gas — Pembuatan secara gravimetri — Korelasi Mastering dalam komposisi*, merupakan standar yang disusun dengan jalur adopsi tingkat keselarasan identik dari ISO/TS 29041:2008, *Gas mixtures — Gravimetric preparation — Mastering correlations in composition* dengan metode terjemahan dua bahasa yang ditetapkan oleh BSN pada tahun 2024.

Terdapat standar yang dijadikan sebagai acuan normatif dalam Standar ini telah diadopsi menjadi SNI, yaitu:

- ISO 6142-1:2015, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures* telah diadopsi dengan tingkat keselarasan identik menjadi SNI ISO 6142-1:2015, Analisis gas - Pembuatan campuran gas untuk kalibrasi - Bagian 1: Metode gravimetri untuk campuran Kelas 1

Dalam Standar ini istilah *“this document”* pada standar ISO/TS 29041:2008 yang diadopsi diganti dengan *“this Standard”* dan diterjemahkan menjadi “Standar ini”.

Standar ini disusun oleh Komite Teknis 71-06, Analisis Gas dan telah dibahas dalam rapat konsensus lingkup Komite Teknis di Jakarta pada tanggal 17 Juli 2024. Hadir dalam rapat tersebut wakil dari pemerintah, pelaku usaha, konsumen, pakar akademis dan peneliti serta instansi teknis terkait lainnya. Standar ini telah melalui tahap jajak pendapat pada tanggal2024 sampai dengan2024 dengan hasil akhir disetujui menjadi SNI.

Apabila pengguna menemukan keraguan dalam standar ini maka disarankan untuk melihat standar aslinya yaitu ISO/TS 29041:2008 dan/atau dokumen terkait lain yang menyertainya.

Perlu diperhatikan bahwa kemungkinan beberapa unsur dari Standar ini dapat berupa hak kekayaan intelektual (HAKI). Namun selama proses perumusan SNI, Badan Standardisasi Nasional telah memperhatikan penyelesaian terhadap kemungkinan adanya HAKI terkait substansi SNI. Apabila setelah penetapan SNI masih terdapat permasalahan terkait HAKI, Badan Standardisasi Nasional tidak bertanggung jawab mengenai bukti, validitas, dan ruang lingkup dari HAKI tersebut.

Pendahuluan

ISO/TC 158 memutuskan pada pertemuannya di Praha (Oktober 2002) untuk menyelidiki pengaruh korelasi yang memungkinkan (baik ekstrinsik dan intrinsik) pada perhitungan ketidakpastian untuk data komposisi campuran dan sifat campuran gas. Metode sebaiknya dikembangkan dengan mempertimbangkan semua korelasi yang ada, dan memberikan contoh yang tepat.

Standar ini menjelaskan alat-alat yang diperlukan untuk memperhitungkan korelasi secara penuh, dan memberikan contoh bagaimana alat-alat ini sebaiknya diterapkan pada contoh-contoh praktis. Beberapa rekomendasi diberikan yang dimaksudkan untuk memberikan dukungan terhadap keputusan apakah, dan dalam situasi apa, skema perhitungan lengkap seperti yang dijelaskan di sini sebaiknya diterapkan dalam praktik, dan dalam situasi dengan pendekatan yang disederhanakan seperti yang diberikan dalam ISO 6142 dianggap cukup untuk tujuan yang dimaksudkan.

Introduction

ISO/TC 158 decided at its meeting in Prague (October 2002) to investigate the influence of possible correlations (both extrinsic and intrinsic) on the uncertainty calculation(s) for mixture composition and gas mixture property data. Methods should be developed for taking all existing correlations into account, and exemplified appropriately.

This Standard describes the tools needed for full accounting of correlations, and exemplifies how these tools should be applied to practical examples. Some recommendations are given which are intended to provide support to the decision on whether or not, and in which situations, the full calculatory scheme as described herein should be applied in practice, and in which situations simplified approaches as given in ISO 6142 are considered sufficient for the intended purpose.

Campuran gas — Pembuatan secara gravimetri — Korelasi Mastering dalam komposisi

1 Ruang lingkup

Dalam Standar ini, pembuatan campuran secara gravimetri seperti yang diberikan dalam ISO 6142 diinvestigasi untuk mengetahui pengaruh dugaan yang ada, serta korelasi yang ditimbulkan oleh pemrosesan data.

Semua perhitungan mengacu pada contoh yang terdiri dari pembuatan gas alam sintetik dengan komposisi target sebagai berikut: 1,4 mol % N₂, 1,8 mol % CO₂, 9,4 mol % etana, 3,4 mol % propana, 1 mol % n-butana, dan 83 mol % metana.

Semua pertimbangan yang diberikan untuk contoh ini mengenai kelayakan campuran, pilihan prosedur pembuatan, serta langkah dan urutan penimbangan adalah sama seperti yang diberikan dalam ISO 6142. Hal ini juga berlaku untuk semua perkiraan sumber ketidakpastian dasar dan tabel kemurnian gas yang digunakan untuk pembuatan.

Semua perhitungan mengikuti prinsip-prinsip yang ada dan menggunakan alat bantu dan algoritma yang dijelaskan pada Lampiran A. Untuk penyederhanaan, langkah-langkah prosedural seperti transformasi matriks, inversi atau kalkulus matriks tidak dirinci setiap kali digunakan dalam perhitungan.

2 Acuan normatif

Dokumen acuan berikut sangat diperlukan untuk penerapan Standar ini. Untuk acuan bertanggung, hanya edisi yang dikutip yang berlaku. Untuk acuan yang tidak bertanggung, berlaku edisi terbaru dari dokumen yang diacu (termasuk amandemennya).

ISO 6142, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Gravimetric method*

3 Simbol dan istilah yang disingkat

CV_i	nilai kalor komponen gas i , $i = 1, \dots, n$
CV	nilai kalor campuran gas
G	sistem persamaan model yang menggambarkan <i>measurand</i>
J	Jacobian
m	massa
m_g	massa komponen gas dalam silinder campuran, yang ditentukan secara gravimetri
m_m	perbedaan massa, sebagaimana ditentukan, antara campuran dan silinder acuan setelah langkah pengisian yang sesuai

Gas mixtures — Gravimetric preparation — Mastering correlations in composition

1 Scope

In this Standard, the gravimetric mixture preparation as given in ISO 6142 is investigated for influences of *a priori* existing, as well as correlations introduced by data processing.

All calculations refer to an example which consists in the preparation of a synthetic natural gas of a target composition as follows: 1,4 mol % N₂, 1,8 mol % CO₂, 9,4 mol % ethane, 3,4 mol % propane, 1 mol % *n*-butane, and 83 mol % methane.

All considerations given for this example concerning mixture feasibility, choice of preparation procedure, and weighing steps and sequences are the same as given in ISO 6142. This also applies to all estimates for basic uncertainty sources and the purity tables of the gases used for preparation.

All calculations follow the principles, and use the tools and algorithms laid down in 0. For the sake of simplicity, procedural steps such as matrix transformation, inversion or matrix calculus are not detailed each time they are used in the calculations.

2 Normative references

The following referenced documents are indispensable for the application of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

ISO 6142, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Gravimetric method*

3 Symbols and abbreviated terms

CV_i	calorific value of gas component i , $i = 1, \dots, n$
CV	calorific value of the gas mixture
G	system of model equations describing the measurand
J	Jacobian
m	mass
m_g	mass of the gas component in the mixture cylinder, as determined by gravimetry
m_m	mass difference, as determined, between mixture and reference cylinder after the corresponding filling step

m_x	perbedaan massa yang dikoreksi antara campuran dan silinder acuan setelah langkah pengisian yang sesuai
M_i	massa molar komponen gas i , $i = 1, \dots, n$
M	massa molar campuran gas
Q	matriks transfer
$U(x)$	ketidakpastian yang diperluas dari suatu nilai X
$u(x)$	ketidakpastian standar suatu nilai X
$u^2(p_i, p_j)$	varian (untuk $i = j$) dari suatu nilai p_i , atau kovarians (untuk $i \neq j$) dari dua nilai p_i dan p_j
u_B	koreksi daya apung (lihat Catatan)
u_{exp}	koreksi perhitungan untuk ekspansi silinder
u_m	ketidakpastian indikasi timbangan (perkiraan akumulatif)
u_R	koreksi sisa gas di dalam silinder setelah evakuasi
V	matriks varian/kovarians untuk sekumpulan hasil atau parameter
w_g	fraksi massa suatu komponen i yang ditentukan secara gravimetri
x_i	fraksi mol komponen gas pada campuran akhir, $i = 1, \dots, n$
$x_{i,k}^{\text{pur}}$	fraksi mol komponen gas k dalam gas murni i yang digunakan untuk pembuatan secara gravimetri

CATATAN ISO 6142 menggunakan simbol dengan huruf kecil “ u ” (misalnya, u_B) untuk variabel selain ketidakpastian, yaitu untuk koreksi yang dilakukan terhadap faktor-faktor yang berpengaruh dalam proses produksi campuran secara gravimetri, misalnya daya apung. Penetapan simbol ke variabel ini juga dipertahankan untuk keperluan Standar ini. Pembaca sebaiknya berhati-hati untuk tidak mengacaukan nilai dan ketidakpastian nilai. Ketidakpastian dari, katakanlah, u_B adalah $u(u_B)$.

4 Pembuatan campuran secara gravimetri

Untuk langkah dan urutan penimbangan seperti dijelaskan dalam contoh, nilai m_x dan ketidakpastian terkait (seperti yang diberikan pada Tabel 1) dapat diperoleh dari data mentah dan perkiraan sumber ketidakpastian.

Perkiraan koreksi dan ketidakpastiannya sama seperti pada contoh CO dalam N₂ di ISO 6142.

m_x	mass difference corrected between mixture and reference cylinder after the corresponding filling step
M_i	molar mass of gas component i , $i = 1, \dots, n$
M	molar mass of the gas mixture
Q	transfer matrix
$U(x)$	expanded uncertainty of a value x
$u(x)$	standard uncertainty of a value x
$u^2(p_i, p_j)$	variance (for $i = j$) of a value p_i , or covariance (for $i \neq j$) of two values p_i and p_j
u_B	buoyancy correction (see Note)
u_{exp}	correction accounting for cylinder expansion
u_m	uncertainty of balance indication (cumulated estimate)
u_R	correction for residual gas in the cylinder after evacuation
V	variance/covariance matrix for a set of results or parameters
w_g	mass fraction of a component as determined by gravimetry
x_i	mole fraction of gas component i in the final mixture, $i = 1, \dots, n$
$x_{i,k}^{\text{pur}}$	mole fraction of gas component k in pure gas i used for gravimetric preparation

NOTE ISO 6142 uses symbols with lower-case letter “ u ” (e.g. u_B) for variables other than uncertainties, namely for corrections made for influential factors in the gravimetric mixture production process, e.g. buoyancy. This symbol assignment to variables is also retained for the purposes of this Standard. The reader should be careful not to confound values and value uncertainties. The uncertainty of, say, u_B is $u(u_B)$.

4 Mixture preparation by gravimetry

For the weighing steps and sequence as described in the example, the values for the m_x and their corresponding uncertainties (as given in Table 1) can be obtained from the raw data and uncertainty source estimates.

Estimates for the corrections and their uncertainties are the same as in the CO in N₂ example in ISO 6142.

Tabel 1— Data penimbangan komponen dan ketidakpastiannya untuk campuran gas

Massa dan ketidakpastiannya	Komponen						
	Vakum	<i>n</i> -Butana	Propana	Etana	CO ₂	N ₂	Metana
m_m [g]	50,00021	37,999302	7,999707	50,00021	65,999937	73,99978	345,998422
u_m [g]	- 0,011	0,157	-0,731	-0,299	0,052	0,065	0,13
u_B [g]	0,00745	0,00566	0,00119	0,00745	0,00984	0,0011	0,05158
u_{exp} [g]					0,00149		0,0159
u_R [g]							0,0033
$u(m_m)$ [mg]	0,015	0,0193	0,0108	0,015	0,0202	0,0151	0,06
$u(u_m)$ [mg]	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
$u(u_B)$ [mg]	0,019	0,014	0,003	0,019	0,025	0,028	0,13
$u(u_{exp})$ [mg]					0,86		9,16
$u(u_R)$ [mg]							1,9
m_x [g]	49,996660	38,161962	7,269897	49,708660	66,063267	74,065880	346,199202
$u(m_x)$ [mg]	2,300128	2,300124	2,300027	2,300127	2,455735	2,300220	9,634630

Alasan berikut berlaku untuk korelasi yang memungkinkan: diasumsikan bahwa u_m adalah variabel acak yang diatur oleh distribusi umum, dan setiap realisasi menjadi gambaran dari distribusi tersebut. Berdasarkan asumsi ini, tidak ada alasan untuk membuat korelasi karena realisasinya bersifat independen. Sumber ketidakpastian untuk estimasi u_B juga sama yaitu tekanan, suhu, dan kelembaban. Hal ini menyebabkan korelasi, namun sumber umum tidak dikuantifikasi dalam ISO 6142. Tidak ada alasan untuk mengasumsikan korelasi untuk mengestimasi u_{exp} dan u_R hanya terjadi sekali untuk metana. Untuk m_m , terdapat korelasi yang jelas karena bagian massa yang sama digunakan, namun kombinasinya tidak diketahui (kecuali pada beberapa kasus). Biasanya, korelasi ini kecil dan dapat diabaikan dalam praktiknya. Di sini, untuk mendemonstrasikan prinsip metode, akan disertakan jika sudah jelas. Matriks varian-kovarians yang sesuai untuk tabel data diberikan pada Tabel 2.

Tabel 2— Matriks varian-kovarians untuk data penimbangan pada Tabel 1

$V(m_x)$	Vakum	<i>n</i> -Butana	Propana	Etana	CO ₂	N ₂	Metana
Vakum	5,290586	0	0	0,000225	0,000225	0,000225	0
<i>n</i> -Butana	0	5,29056849	0	0	0	0	0
Propana	0	0	5,29012564	0	0	0	0
Etana	0,000225	0	0	5,290586	0,000225	0,000225	0
CO ₂	0,000225	0	0	0,000225	6,03063304	0,000225	0
N ₂	0,000225	0	0	0,000225	0,000225	5,29101201	0
Metana	0	0	0	0	0	0	92,8261

Table 3 — Component weighing data and their uncertainties for the gas mixture

Masses and their uncertainties	Component						
	Vacuum	<i>n</i> -Butane	Propane	Ethane	CO ₂	N ₂	Methane
m_m [g]	50,00021	37,999302	7,999707	50,00021	65,999937	73,99978	345,998422
u_m [g]	-0,011	0,157	-0,731	-0,299	0,052	0,065	0,13
u_B [g]	0,00745	0,00566	0,00119	0,00745	0,00984	0,0011	0,05158
u_{exp} [g]					0,00149		0,0159
u_R [g]							0,0033
$u(m_m)$ [mg]	0,015	0,0193	0,0108	0,015	0,0202	0,0151	0,06
$u(u_m)$ [mg]	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
$u(u_B)$ [mg]	0,019	0,014	0,003	0,019	0,025	0,028	0,13
$u(u_{exp})$ [mg]					0,86		9,16
$u(u_R)$ [mg]							1,9
m_x [g]	49,996660	38,161962	7,269897	49,708660	66,063267	74,065880	346,199202
$u(m_x)$ [mg]	2,300128	2,300124	2,300027	2,300127	2,455735	2,300220	9,634630

The following reasoning applies to possible correlations: it is assumed that u_m is a random variable governed by a common distribution, and each realisation is a drawing from the distribution. Under this assumption, there is no reason for making allowances for correlation(s) since the realisations are independent. The uncertainty sources for the u_B estimates are the same, namely pressure, temperature, and humidity. This causes correlation, but the common sources are not quantified in ISO 6142. There is no reason for assuming correlations for the u_{exp} estimate, and u_R occurs only once for methane. For m_m , a clear correlation exists since the same mass pieces are used, but their combinations are unknown (except for some cases). Usually, these correlations are small and may be neglected in practice. Here, for demonstrating the principle of the method they are included where obvious. The corresponding variance-covariance matrix for the data table is given in Table 2.

Table 4 — Variance-covariance matrix for the weighing data in Table 1

$V(m_x)$	Vacuum	<i>n</i> -Butane	Propane	Ethane	CO ₂	N ₂	Methane
Vacuum	5,290586	0	0	0,000225	0,000225	0,000225	0
<i>n</i> -Butane	0	5,29056849	0	0	0	0	0
Propane	0	0	5,29012564	0	0	0	0
Ethane	0,000225	0	0	5,290586	0,000225	0,000225	0
CO ₂	0,000225	0	0	0,000225	6,03063304	0,000225	0
N ₂	0,000225	0	0	0,000225	0,000225	5,29101201	0
Methane	0	0	0	0	0	0	92,8261

Nilai pada Tabel 1 dicontohkan untuk kolom N₂: Ketidakpastian nilai m_x untuk N₂ digabungkan dari sumber-sumber ketidakpastian yang berkontribusi sesuai dengan aturan propagasi ketidakpastian yang biasa. Aturan ini berlaku

$$u^2(m_x) = u^2(m_m) + u^2(u_m) + u^2(u_B)$$

memberikan nilai 2,3003 mg. Varian yang sesuai adalah 5,29101201 mg² dan terdapat pada baris keenam kolom N₂. Nilai m_m untuk N₂ dan langkah pengisian metana cukup berbeda, diasumsikan bahwa bagian massa yang berbeda digunakan. Sumber ketidakpastian umum lainnya adalah koreksi u_m dan u_B yang diasumsikan tidak adanya korelasi, atau korelasinya dapat diabaikan atau tidak diketahui. Oleh karena itu, suku kovarians diatur ke nol (baris ketujuh kolom N₂). Alasan yang sama berlaku untuk pasangan n-butana/N₂ dan propana/N₂ (baris kedua dan ketiga kolom N₂).

Nilai m_m untuk penimbangan awal (vakum) dan tahap pengisian etana dan CO₂ hampir sama atau setidaknya berada pada kisaran 50 g, sehingga dapat diasumsikan bahwa bagian massa yang sama digunakan. Untuk mempermudah, kovarians yang timbul dari contoh ini diperkirakan sebagai varian $u^2(m_m)$ dari penimbangan awal silinder campuran yang hanya berisi vakum [$u(m_m) = 0,015$ mg, $u^2(m_m) = 0,000225$ mg²]. Hal yang sama berlaku untuk ketiga pasangan (baris pertama, keempat dan kelima kolom N₂). Perhatikan bahwa nilai yang muncul pada baris 1 sampai 7 pada kolom N₂ diulangi pada kolom 1 sampai 7 pada baris N₂ karena matriks varian-kovarians bersifat simetris.

Dari himpunan persamaan:

$$m_g(\text{butana}) - m_{\text{vac}} + m_{\text{butana}} = 0$$

$$m_g(\text{propana}) - m_{\text{butana}} + m_{\text{propana}} = 0$$

$$m_g(\text{etana}) - m_{\text{propana}} - m_{\text{etana}} = 0$$

$$m_g(\text{CO}_2) - m_{\text{CO}_2} + m_{\text{etana}} = 0$$

$$m_g(\text{N}_2) - m_{\text{N}_2} + m_{\text{CO}_2} = 0$$

$$m_g(\text{metana}) - m_{\text{metana}} + m_{\text{N}_2} = 0$$

matriks transfer Q dibentuk sesuai tahapan yang terdapat pada 0, dan massa gas serta matriks varian-kovarians dari komposisi campuran dihitung dari data m_x pada Tabel 1 dan matriks varian-kovarians pada Tabel 2. Ini menghasilkan nilai-nilai yang ditampilkan pada Tabel 3.

Values in Table 1 are exemplified for the N₂ column: The uncertainty of the m_x value for N₂ is combined from the contributing sources of uncertainty according to the usual uncertainty propagation rule. It holds

$$u^2(m_x) = u^2(m_m) + u^2(u_m) + u^2(u_B) \quad (1)$$

delivering a value of 2,3003 mg. The corresponding variance is 5,291 012 01 mg² and contained in the sixth row of the N₂ column. The m_m values for the N₂ and the methane filling step are quite different, it was assumed that different mass pieces were used. Other common sources of uncertainty are the corrections u_m and u_B for which either an absence of correlation is assumed, or the correlations are negligible or unknown. Thus, the covariance term is set to zero (seventh row of the N₂ column). The same reasoning holds for the *n*-butane/N₂ and the propane/N₂ pairs (second and third row of the N₂ column).

The m_m values for the initial weighing (vacuum) and the ethane and CO₂ filling step are quite similar or at least in the region of 50 g, so it can be assumed that the same mass pieces were used. For simplicity, the covariance arising from this instance was estimated as the variance $u^2(m_m)$ of the initial weighing of the mixture cylinder containing only vacuum [$u(m_m) = 0,015$ mg, $u^2(m_m) = 0,000 225$ mg²]. It is the same for all three pairs (first, fourth and fifth row of the N₂ column). Note that the values which appear in rows 1 to 7 in the N₂ column are repeated in columns 1 to 7 of the N₂ row since variance-covariance matrices are symmetric.

From the set of equations:

$$m_g(\text{butane}) - m_{\text{vac}} + m_{\text{butane}} = 0$$

$$m_g(\text{propane}) - m_{\text{butane}} + m_{\text{propane}} = 0$$

$$m_g(\text{ethane}) - m_{\text{propane}} - m_{\text{ethane}} = 0$$

$$m_g(\text{CO}_2) - m_{\text{CO}_2} + m_{\text{ethane}} = 0$$

$$m_g(\text{N}_2) - m_{\text{N}_2} + m_{\text{CO}_2} = 0$$

$$m_g(\text{methane}) - m_{\text{methane}} + m_{\text{N}_2} = 0$$

the transfer matrix Q is formed according to the recipes given in 0, and the gas masses and the variance-covariance matrix of the mixture composition are calculated from the m_x data of Table 1 and the variance-covariance matrix in Table 2. This yields the values given in Table 3.

Tabel 3 — Massa gas dalam campuran, ketidakpastiannya, dan matriks varian-kovarians

	<i>n</i> -Butana	Propana	Etana	CO ₂	N ₂	Metana
m_g [g]	11,834698	30,892065	56,978557	16,354607	8,002613	272,133322
$u(m_g)$ [mg]	3,252869	3,252798	3,252801	3,364635	3,364698	9,905408
V	<i>n</i>-Butana	Propana	Etana	CO₂	N₂	Metana
<i>n</i> -Butana	10,581154	-5,2905685	0,000225	0	0	-0,000225
Propana	-5,2905685	10,580694	-5,2901256	0	0	0
Etana	0,000225	-5,2901256	10,580712	-5,290361	0	-0,000225
CO ₂	0	0	-5,290361	11,320769	-6,030408	0
N ₂	0	0	0	-6,030408	11,321195	-5,29078701
Metana	-0,000225	0	-0,000225	0	-5,290787	98,117112

5 Konversi satuan

Komposisi di atas dinyatakan dalam massa gas dalam gram (ketidakpastian dalam miligram) dan sebaiknya dikonversi ke mol/mol. Hal ini juga akan memungkinkan dimasukkannya data kemurnian pada tabel dalam mol/mol. Perhitungan dilakukan dengan menggunakan *CONVERT*^[1] dan menghasilkan fraksi mol dan matriks varian-kovarians yang ditunjukkan pada Tabel 4. Lihat juga ISO 14912^[2] untuk rincian lebih lanjut tentang latar belakang matematika dan komputasi.

Tabel 5— Fraksi massa komponen dalam campuran, ketidakpastiannya, dan matriks varian-kovarians

	<i>n</i> -Butana	Propana	Etana	CO ₂	N ₂	Metana
w_g	0,00997164	0,03430829	0,0927991	0,0181989	0,0139899	0,8307321
$u(w_g)$	$2,8687 \times 10^{-6}$	$4,5065 \times 10^{-6}$	$8,684 \times 10^{-6}$	$3,938 \times 10^{-6}$	$5,947 \times 10^{-6}$	$1,167 \times 10^{-5}$
V	<i>n</i>-Butana	Propana	Etana	CO₂	N₂	Metana
<i>n</i> -Butana	$8,23 \times 10^{-12}$	$-4,02 \times 10^{-12}$	$2,21 \times 10^{-12}$	$5,76 \times 10^{-13}$	$4,42 \times 10^{-13}$	$-7,44 \times 10^{-12}$
Propana	$-4,02 \times 10^{-12}$	$2,03 \times 10^{-11}$	$-1,20 \times 10^{-12}$	$2,13 \times 10^{-12}$	$1,63 \times 10^{-12}$	$-1,88 \times 10^{-11}$
Etana	$2,21 \times 10^{-12}$	$-1,20 \times 10^{-12}$	$7,54 \times 10^{-11}$	$-4,38 \times 10^{-12}$	$4,00 \times 10^{-12}$	$-7,60 \times 10^{-11}$
CO ₂	$5,76 \times 10^{-13}$	$2,13 \times 10^{-12}$	$-4,38 \times 10^{-12}$	$1,55 \times 10^{-11}$	$-1,07 \times 10^{-11}$	$-3,08 \times 10^{-12}$
N ₂	$4,42 \times 10^{-13}$	$1,63 \times 10^{-12}$	$4,00 \times 10^{-12}$	$-1,07 \times 10^{-11}$	$3,54 \times 10^{-11}$	$-3,07 \times 10^{-11}$
Metana	$-7,44 \times 10^{-12}$	$-1,88 \times 10^{-11}$	$-7,60 \times 10^{-11}$	$-3,08 \times 10^{-12}$	$-3,07 \times 10^{-11}$	$1,36 \times 10^{-10}$

Table 6 — Gas masses in the mixture, their uncertainties and the variance-covariance matrix

	<i>n</i> -Butane	Propane	Ethane	CO ₂	N ₂	Methane
m_g [g]	11,834698	30,892065	56,978557	16,354607	8,002613	272,133322
$u(m_g)$ [mg]	3,252869	3,252798	3,252801	3,364635	3,364698	9,905408
<i>V</i>	<i>n</i> -Butane	Propane	Ethane	CO ₂	N ₂	Methane
<i>n</i> -Butane	10,581154	-5,2905685	0,000225	0	0	-0,000225
Propane	-5,2905685	10,580694	-5,2901256	0	0	0
Ethane	0,000225	-5,2901256	10,580712	-5,290361	0	-0,000225
CO ₂	0	0	-5,290361	11,320769	-6,030408	0
N ₂	0	0	0	-6,030408	11,321195	-5,29078701
Methane	-0,000225	0	-0,000225	0	-5,290787	98,117112

5 Unit conversion

The above composition is given as gas masses in grams (uncertainties in milligrams) and should now be converted to mol/mol. This will also enable the inclusion of purity data which are given in the tables in mol/mol. Calculations are carried out using CONVERT Error! Reference source not found. and yield the mole fractions and variance-covariance matrix shown in Table 4. See also ISO 14912 Error! Reference source not found. for more details on the mathematical and computational background.

Table 7 — Component mass fractions in the mixture, their uncertainties and the variance-covariance matrix

	<i>n</i> -Butane	Propane	Ethane	CO ₂	N ₂	Methane
w_g	0,00997164	0,03430829	0,0927991	0,0181989	0,0139899	0,8307321
$u(w_g)$	$2,8687 \times 10^{-6}$	$4,5065 \times 10^{-6}$	$8,684 \times 10^{-6}$	$3,938 \times 10^{-6}$	$5,947 \times 10^{-6}$	$1,167 \times 10^{-5}$
<i>V</i>	<i>n</i> -Butane	Propane	Ethane	CO ₂	N ₂	Methane
<i>n</i> -Butane	$8,23 \times 10^{-12}$	$-4,02 \times 10^{-12}$	$2,21 \times 10^{-12}$	$5,76 \times 10^{-13}$	$4,42 \times 10^{-13}$	$-7,44 \times 10^{-12}$
Propane	$-4,02 \times 10^{-12}$	$2,03 \times 10^{-11}$	$-1,20 \times 10^{-12}$	$2,13 \times 10^{-12}$	$1,63 \times 10^{-12}$	$-1,88 \times 10^{-11}$
Ethane	$2,21 \times 10^{-12}$	$-1,20 \times 10^{-12}$	$7,54 \times 10^{-11}$	$-4,38 \times 10^{-12}$	$4,00 \times 10^{-12}$	$-7,60 \times 10^{-11}$
CO ₂	$5,76 \times 10^{-13}$	$2,13 \times 10^{-12}$	$-4,38 \times 10^{-12}$	$1,55 \times 10^{-11}$	$-1,07 \times 10^{-11}$	$-3,08 \times 10^{-12}$
N ₂	$4,42 \times 10^{-13}$	$1,63 \times 10^{-12}$	$4,00 \times 10^{-12}$	$-1,07 \times 10^{-11}$	$3,54 \times 10^{-11}$	$-3,07 \times 10^{-11}$
Methane	$-7,44 \times 10^{-12}$	$-1,88 \times 10^{-11}$	$-7,60 \times 10^{-11}$	$-3,08 \times 10^{-12}$	$-3,07 \times 10^{-11}$	$1,36 \times 10^{-10}$

6 Pencantuman data kemurnian

Matriks data kemurnian gas yang digunakan untuk pembuatan campuran dan ketidakpastian terkait ditampilkan pada Tabel 5 dan 6 dalam satuan $\mu\text{mol/mol}$.

Tabel 8 — Tabel kemurnian untuk enam gas yang digunakan dalam pembuatan campuran

Nilai diberikan dalam $\mu\text{mol/mol}$

Kadar	<i>n</i> -Butana	Propana	Etana	CO ₂	N ₂	Metana
Ar					10	
H ₂ O	10	5	10	5	2	5
N ₂		30	20	15	999.983	10
CO				2	1	
CO ₂	10	5	5	999.962	1	1
O ₂	10	10	10	5	2	5
H ₂			5	1	0,5	1
HC	500				0,5	
<i>n</i> -Butana	999.470					
Propana		999.700				
C ₃ H ₆		150				
Etana			999.745			10
C ₂ H ₄			200			
Metana		100	5	10		999.968

Tabel 9—Ketidakpastian data kemurnian untuk enam gas yang digunakan dalam pembuatan campuran

Nilai dinyatakan dalam $\mu\text{mol/mol}$

Kadar	<i>n</i> -Butana	Propana	Etana	CO ₂	N ₂	Metana
Ar	6	3	6	3	1	3
H ₂ O		5	5	5	3	4
N ₂				1	0,5	
CO	6	3	3	9	0,5	0,6
CO ₂	6	6	6	3	1	3
O ₂			3	0,5	0,3	0,6
H ₂	100				0,3	
HC	100					
<i>n</i> -Butana		28				
Propana		25				
C ₃ H ₆			27			6
Etana			25			
C ₂ H ₄		10	3	6		11
Metana					2	

Dapat diasumsikan bahwa data kemurnian ini diukur secara independen, misalnya kandungan CO₂ dalam propana tidak bergantung pada (dan tidak berkorelasi dengan) kandungan CO₂ dalam nitrogen atau gas murni lainnya. Oleh karena itu, korelasi antara komponen matriks data kemurnian mana pun tidak akan terjadi.

Di sisi lain, persamaan model yang mengatur komposisi campuran akhir adalah

6 Inclusion of purity data

The purity data matrix for the gases used for mixture preparation and the corresponding uncertainties are given in Tables 5 and 6 in $\mu\text{mol/mol}$ units.

Table 10 — Purity table for the six gases used in mixture preparation

Values are given in $\mu\text{mol/mol}$

Content of	<i>n</i> -Butane	Propane	Ethane	CO ₂	N ₂	Methane
Ar					10	
H ₂ O	10	5	10	5	2	5
N ₂		30	20	15	999,983	10
CO				2	1	
CO ₂	10	5	5	999,962	1	1
O ₂	10	10	10	5	2	5
H ₂			5	1	0,5	1
HC	500				0,5	
<i>n</i> - Butane	999,470					
Propane		999,700				
C ₃ H ₆		150				
Ethane			999,745			10
C ₂ H ₄			200			
Methane		100	5	10		999,968

Table 11 — Uncertainties of purity data for the six gases used in mixture preparation

Values are given in $\mu\text{mol/mol}$

Content of	<i>n</i> -Butane	Propane	Ethane	CO ₂	N ₂	Methane
Ar	6	3	6	3	1	3
H ₂ O		5	5	5	3	4
N ₂				1	0,5	
CO	6	3	3	9	0,5	0,6
CO ₂	6	6	6	3	1	3
O ₂			3	0,5	0,3	0,6
H ₂	100				0,3	
HC	100					
<i>n</i> - Butane		28				
Propane		25				
C ₃ H ₆			27			6
Ethane			25			
C ₂ H ₄		10	3	6		11
Methane					2	

It can probably be assumed that these purity data were measured independently, i.e. say the CO₂ content in propane does not depend on (and is not correlated with) the CO₂ content in nitrogen or any other of the pure gases. Therefore, correlations between any of the purity data matrix components will not occur.

On the other hand, the governing model equations for the final mixture composition are

$$x_k = \sum_i x_i \cdot x_{i,k}^{pur} \quad (2)$$

dengan k diperoleh dari 14 gas berbeda yang terkandung dalam 6 silinder gas “murni” yang digunakan untuk pembuatan campuran, dan i diperoleh dari 6 gas “murni” ini. x_i adalah fraksi “mentah” sebagaimana yang ditentukan dalam Pasal 3, dan $x_{i,k}^{pur}$ data kemurnian dari tabel di atas. Berdasarkan hal ini, satu kesepakatan terkait 6 variabel input yang berkorelasi (x_i) dan $6 \times 14 = 84$ variabel input yang tidak berkorelasi ($x_{i,k}^{pur}$) yang ditransformasikan oleh persamaan model menjadi 14 variabel keluaran x_k . Dengan demikian, matriks varian-kovarians awal dari variabel-variabel input adalah sebuah matriks 90×90 . Untungnya, beberapa di antaranya $x_{i,k}^{pur}$ sama dengan nol, dan baris serta kolomnya bersesuaian dengan nol $x_{i,k}^{pur}$ dapat dihapus dari matriks varian-kovarians variabel input. Setelah menghapus nol baris dan kolom, masih ada matriks 48×48 yang harus disepakati. Bagian kiri matriks yang berisi 6×6 data komposisi gas yang berkorelasi dan 12 ketidakpastian $x_{i,k}^{pur}$ ditunjukkan pada Gambar 1.

Catatan terkait dengan dimensinya:

- a) hanya bagian kiri atas matriks yang ditampilkan; dan
- b) bagian ini direproduksi dalam mode grafis.

Matriks kemudian berlanjut ke kanan tetapi tepat diagonal pada bagian ini.

$$x_k = \sum_i x_i \cdot x_{i,k}^{pur} \quad (2)$$

with k running over the 14 different gases contained in the 6 cylinders of “pure” gases used for mixture preparation, and i running over these 6 “pure” gases. The x_i are the “raw” fractions as determined in Clause 3, and the $x_{i,k}^{pur}$ the purity data from the above table. According to this, one deals with 6 correlated (the x_i) and $6 \times 14 = 84$ uncorrelated (the $x_{i,k}^{pur}$) input variables which are transformed by the model equation into 14 output variables x_k . Thus, the initial variance-covariance matrix of input variables is a 90×90 matrix. Fortunately, some of the $x_{i,k}^{pur}$ are equal to zero, and the rows and columns corresponding to these $x_{i,k}^{pur}$ may be deleted from the input variable variance-covariance matrix. After deleting zero rows and columns, there is still a 48×48 matrix to deal with. The left part of the matrix containing the 6×6 correlated gas composition data and 12 uncertainties of the $x_{i,k}^{pur}$ is shown in Figure 1

Note that due to its dimensions:

- a) only the upper left part of the matrix is shown; and
- b) this part is reproduced in a graphics mode.

The matrix continues further to the right but is strictly diagonal in this part.

	i-butane		propane		ethane		co2		i2		methane		par(15, ME)	par(15, ME)
	cas(1)	cas(2)	cas(3)	cas(4)	cas(5)	cas(6)	cas(7)	cas(8)	cas(9)	cas(10)	cas(11)	cas(12)		
par(1)	8.23E-12	-4.02E-11	2.21E-12	2.21E-12	5.76E-13	4.42E-13	-7.44E-12							
par(2)	-4.02E-12	2.02E-11	-1.20E-12	-1.20E-12	2.10E-12	1.63E-12	-1.86E-11							
par(3)	2.21E-12	-1.20E-12	7.54E-11	-4.39E-12	4.00E-12	-7.80E-11								
par(4)	5.76E-13	2.13E-12	-4.39E-12	1.65E-11	-1.07E-11	-3.10E-12								
par(5)	4.42E-13	1.63E-12	4.00E-12	-1.07E-11	3.54E-11	-3.10E-11								
par(6)	-7.44E-12	-1.86E-11	-7.60E-11	-3.10E-12	-3.10E-11	1.34E-10								
par(5, ME)							4							
par(1, BEC)								36						
par(2, BEC)									9					
par(3, BEC)										36				
par(4, BEC)											9			
par(5, BEC)												1		
par(6, BEC)													25	
par(2, BE)														25
par(3, BE)														
par(4, BE)														
par(5, BE)														
par(6, BE)														
par(5, CE)														9
par(4, CE)														
par(3, CE)														
par(2, CE)														
par(1, CE)														
par(2, CBE)														
par(3, CBE)														
par(4, CBE)														
par(5, CBE)														
par(6, CBE)														
par(1, BE)														
par(2, BE)														
par(3, BE)														
par(4, BE)														
par(5, BE)														
par(6, BE)														
par(1, BEE)														
par(2, BEE)														
par(3, BEE)														
par(4, BEE)														
par(5, BEE)														
par(6, BEE)														
par(1, BEF)														
par(2, BEF)														
par(3, BEF)														
par(4, BEF)														
par(5, BEF)														
par(6, BEF)														

CATATAN Huruf "E" digunakan untuk "dikalikan pangkat sepuluh". Titik desimal ditampilkan dalam tampilan layar ini, bukan koma desimal yang digunakan dalam teks lainnya.

Gambar 1 — Varian-kovarians untuk data kemurnian gas yang digunakan untuk komposisi campuran

	1-butene cont(1)	propene cont(2)	ethene cont(3)	ac2 cont(4)	i2 cont(5)	methane cont(6)	pur(5, Ac)	pur(1, EC)	pur(2, H2O)	pur(3, E2O)	pur(4, H2O)	pur(5, E22)	pur(6, H2O)	pur(2, E2)	pur(3, ME)	pur(4, Y2)	pur(5, ME)	pur(6, Z2)	
cont(1)	8,23E-12	-4,00E-12	2,21E-12	5,73E-13	4,42E-13	-7,44E-12													
cont(2)	-4,00E-12	2,00E-11	-1,20E-12	2,13E-12	1,63E-12	-1,88E-11													
cont(3)	2,21E-12	-1,20E-12	7,54E-11	-4,33E-12	4,00E-12	-7,80E-11													
cont(4)	5,73E-13	2,13E-12	-4,33E-12	1,65E-11	-1,00E-11	-3,08E-12													
cont(5)	4,42E-13	1,63E-12	4,00E-12	-1,00E-11	3,54E-11	-3,07E-11													
cont(6)	-7,44E-12	-1,88E-11	-7,80E-11	-3,08E-12	-3,00E-11	1,36E-10													
pur(5, Ac)							4												
pur(1, E2O)								36											
pur(2, E2O)									3										
pur(3, H2O)										36									
pur(4, H2O)											9								
pur(5, E2O)												1							
pur(6, H2O)													9						
pur(2, E2)														25					
pur(3, ME)															25				
pur(4, Y2)																25			
pur(5, ME)																	9		
pur(6, Z2)																		16	
pur(1, EC)																			
pur(2, H2O)																			
pur(3, E2O)																			
pur(4, H2O)																			
pur(5, E22)																			
pur(6, H2O)																			
pur(2, E2)																			
pur(3, ME)																			
pur(4, Y2)																			
pur(5, ME)																			
pur(6, Z2)																			
pur(1, EC)																			
pur(2, H2O)																			
pur(3, E2O)																			
pur(4, H2O)																			
pur(5, E22)																			
pur(6, H2O)																			
pur(1, EC)																			
pur(2, H2O)																			
pur(3, E2O)																			
pur(4, H2O)																			
pur(5, E22)																			
pur(6, H2O)																			
pur(1, EC)																			
pur(2, H2O)																			
pur(3, E2O)																			
pur(4, H2O)																			
pur(5, E22)																			
pur(6, H2O)																			

NOTE The letter "E" is used for "times ten raised to the power". The decimal point is shown in this screen capture instead of the decimal comma used in the rest of the text.

Figure 2 — Variance-covariance for the purity data of the gases used for mixture composition

Dari persamaan model seperti di atas, fraksi molar akhir dari 14 komponen gas dan matriks transfer Q ditentukan. Dengan menggunakan yang terakhir, maka matriks varian-kovarians untuk 14 komponen gas dihitung. Ini menghasilkan komposisi campuran (dalam $\mu\text{mol/mol}$) seperti pada Tabel 7 dan matriks varian-kovarians seperti yang diberikan pada Gambar 2 (matriks ditampilkan juga dalam mode grafis, satuannya adalah $(\mu\text{mol/mol})^2$).

Tabel 12 — Fraksi molar akhir untuk 14 gas dalam campuran

Komponen gas	Kadar $\mu\text{mol/mol}$	u (kadar) $\mu\text{mol/mol}$
Ar	0,140	0,028
H ₂ O	5,472	2,557
N ₂	14.001,168	6,831
CO	0,050	0,019
CO ₂	18.199,778	3,984
O ₂	5,643	2,563
H ₂	1,320	0,571
HC	4,993	0,997
<i>n</i> -Butana	9.966,352	3,036
Propana	34.297,998	4,606
C ₃ H ₆	5,146	0,858
Etana	92.783,754	10,320
C ₂ H ₄	18,560	2,320
Metana	830.709,593	14,826

7 Perhitungan sifat gas

Dari komposisi akhir yang diberikan pada Tabel 7 di atas, sifat gas dapat dihitung dengan menggunakan persamaan model dan nilai sifat gas murni yang diberikan dalam ISO 6976^[3]. Lebih baik untuk menghitung CV secara molar terlebih dahulu, dan massa molar campuran. Kedua nilai tersebut bergantung pada komposisi gas (dan dengan demikian berkorelasi) serta sifat-sifat gas murni. Yang terakhir ini (masih) diberikan tanpa ketidakpastian dalam ISO 6976, sehingga dapat dianggap sebagai parameter. Masalah ini memiliki 14 variabel input dan 2 variabel keluaran, dan dengan matriks transfer yang dihitung dari model Persamaan (3) dan (4),

$$CV = \sum_i x_i \cdot CV_i \quad (3)$$

$$M = \sum_i x_i \cdot M_i \quad (4)$$

hasil yang diperoleh pada Tabel 8.

From the model equation as above, the final molar fractions of the 14 gas components and the transfer matrix Q are determined. Using the latter, then the variance-covariance matrix for the 14 gas components is calculated. This yields for the composition of the mixture (in $\mu\text{mol/mol}$) as in Table 7 and the variance-covariance matrix as given in Figure 2 (matrix is displayed also in graphics mode, unit is $(\mu\text{mol/mol}^2)$).

Table 13 — Final molar fractions for the 14 gases in the mixture

Gas component	Content $\mu\text{mol/mol}$	u (content) $\mu\text{mol/mol}$
Ar	0,140	0,028
H ₂ O	5,472	2,557
N ₂	14.001,168	6,831
CO	0,050	0,019
CO ₂	18.199,778	3,984
O ₂	5,643	2,563
H ₂	1,320	0,571
HC	4,993	0,997
<i>n</i> - Butane	9.966,352	3,036
Propane	34.297,998	4,606
C ₃ H ₆	5,146	0,858
Ethane	92.783,754	10,320
C ₂ H ₄	18,560	2,320
Methane	830.709,593	14,826

7 Gas property calculation

From the final composition given in Table 7 above, gas properties can be calculated using the model equations and pure gas property values given in ISO 6976 Error! Reference source not found.. It may be preferable first to calculate the CV on a molar basis, and the molar mass of the mixture. Both values depend on the gas composition (and are thus correlated) and the properties of the pure gases. The latter are (still) given without uncertainties in ISO 6976, so they can be considered as parameters. The problem has 14 input and 2 output variables, and with the transfer matrix calculated from the model Equations (3) and (4),

$$CV = \sum_i x_i \cdot CV_i \quad (3)$$

$$M = \sum_i x_i \cdot M_i \quad (4)$$

the results given in Table 8 are obtained.

	Ar	H2O	N2	CO	CO2	C2	E2	HC	n-butane	propane	C3H6	ethane	C2H4	methane
Ar	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H2O	0.000	6.538	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
N2	0.000	0.000	46.558	0.000	-10.747	0.000	0.000	0.000	0.000	1.633	0.000	3.995	0.001	-30.685
CO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CO2	0.000	0.000	-10.747	0.000	15.871	0.000	0.000	0.000	0.000	2.128	0.000	-4.377	-0.001	-3.084
C2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	6.570	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
E2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.326	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
HC	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.994	0.004	-0.002	0.000	0.001	0.000	-0.004
n-butane	0.000	0.000	0.000	0.441	0.000	0.576	0.000	0.004	9.215	-4.018	-0.001	2.211	0.000	-7.434
propane	0.000	0.000	1.533	0.000	2.128	0.000	0.000	-0.002	-4.018	21.220	0.003	-1.203	0.000	-18.638
C3H6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.001	0.003	0.736	0.000	0.000	-0.003
ethane	0.000	0.000	3.995	0.000	-4.377	0.000	0.000	0.001	2.211	-1.203	0.000	106.500	0.015	-76.021
C2H4	0.000	0.000	0.001	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	5.382	-0.015
methane	0.000	0.000	-30.685	0.000	-3.084	0.000	0.000	-0.004	-7.434	-13.838	-0.003	-76.021	-0.015	219.796

CATATAN Titik desimal ditampilkan dalam tangkapan layar ini, bukan koma desimal yang digunakan dalam teks lainnya.

Gambar 3 — Matrik varian-kovarians dari unit data komposisi campuran akhir adalah ($\mu\text{mol}/\text{mol}^2$)

	Ar	H2C	N2	CO	CO2	C2	H2	HC	n-butane	propane	C3H6	ethane	C2H4	methane
Ar	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H2C	0.000	6.538	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
N2	0.000	0.000	46.658	0.000	-10.747	0.000	0.000	0.000	0.000	1.633	0.000	3.995	0.000	-30.685
CO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CO2	0.000	0.000	-10.747	0.000	15.871	0.000	0.000	0.000	0.576	2.128	0.000	-4.377	-0.000	-3.684
C2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	6.570	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.326	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
HC	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.954	0.004	-0.002	0.000	0.001	0.000	-0.004
n-butane	0.000	0.000	0.000	0.441	0.000	0.576	0.000	0.004	3.215	-4.018	-0.001	2.211	0.000	-7.434
propane	0.000	0.000	0.000	1.533	0.000	2.128	0.000	-0.002	-4.018	21.220	0.003	-1.203	0.000	-18.638
C3H6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.001	0.003	0.736	0.000	0.000	-0.003
ethane	0.000	0.000	0.000	3.995	0.000	-4.377	0.000	0.001	2.211	-1.203	0.000	106.500	0.015	-76.021
C2H4	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	5.382	-0.015
methane	0.000	0.000	0.000	-30.685	0.000	-3.084	0.000	-0.004	-7.434	-13.838	-0.003	-76.021	-0.015	219.796

NOTE The decimal point is shown in this screen capture instead of the decimal comma used in the rest of the text.

Figure 4 — Variance-covariance matrix of the final mixture composition data unit is ($\mu\text{mol}/\text{mol}^2$)

Tabel 14 — Nilai kalor dan massa molar campuran gas

Nilai [unit ^a]	Nilai	$u(\text{nilai})$ korelasi	$u(\text{nilai})$ tanpa korelasi
CV berbasis molar [kJ/mol]	990,5038	0,0167	0,0253
CV berbasis massa [MJ/kg]	51,0480	0,0006	0,0013
CV berbasis volume [MJ/m ³]	41,8902	0,0007	0,0011
Massa molar [kg/mol]	19,4034	0,0004	0,0006
^a kJ/mol = 10 ³ kg·m ² mol ⁻¹ s ⁻² ; MJ/kg = 10 ⁶ m ² mol ⁻¹ s ⁻² ; MJ/m ³ = 10 ⁶ kg m ⁻¹ mol ⁻¹ s ⁻² .			

Hasil diberikan untuk

- a) kasus di mana korelasi sepenuhnya dipertimbangkan, dan
- b) kasus ketika korelasi diabaikan (untuk alasan perbandingan).

Jelas bahwa korelasi memiliki dampak pasti dan signifikan pada ketidakpastian hasil akhir. Di sini, ketidakpastian hasil sangat berkurang. Dari CV berbasis molar dan massa molar campuran, CV berbasis massa dapat dihitung dan, akhirnya, CV juga berbasis volumetris. Menurut ISO 6976, yang terakhir adalah transformasi CV berbasis molar menggunakan koefisien transformasi yang dihitung dari kondisi dasar. Akibatnya, CV berbasis molar dan ketidakpastiannya hanya diukur dengan faktor skala yang sesuai, tidak ada korelasi tambahan yang harus dipertimbangkan.

8 Ringkasan dan rekomendasi

Ada dua kesimpulan yang dapat diambil dari yang di atas.

- 1) Korelasi memiliki dampak pasti dan signifikan terhadap ketidakpastian hasil akhir. Ketidakpastian yang dihasilkan sangat berkurang dalam contoh yang dibahas di sini. Produsen dan pemasok gas khusus, yang mengklaim akurasi tingkat tinggi atau aplikasi produk di bidang penetapan dan diseminasi ketertelusuran metrologi, direkomendasikan untuk memperhitungkan korelasi sepenuhnya dan memasukkannya ke dalam *budget* ketidakpastian. Apakah pengurangan dengan faktor 1,5 hingga 2,2 dari ketidakpastian, yang sudah berada di wilayah 10⁻⁵ hingga 10⁻⁴ (relatif), benar-benar penting sehubungan dengan penggunaan campuran gas yang dimaksudkan (pertimbangan “kesesuaian untuk tujuan”) hanya harus diputuskan untuk setiap kasus tertentu dan dapat digugat.
- 2) Upaya perhitungan akan meningkat secara signifikan ketika korelasi diperhitungkan. Upaya tambahan ini sebaiknya tidak dibenarkan dalam semua kasus. Secara khusus, tampaknya bermasalah untuk merekomendasikan penghitungan korelasi dalam lingkungan komersial di mana gas khusus diproduksi sebagai barang terpisah yang disesuaikan dengan kebutuhan masing-masing pelanggan. Di sisi lain, dalam kasus di mana lini produk yang telah ditentukan sebelumnya dibuat dalam jumlah yang lebih besar, dan (kurang lebih) SOP baku tetap diikuti, perhitungan *budget* ketidakpastian termasuk kovarians dapat dibenarkan dan dapat dilakukan.

Table 15 — Calorific value and molar mass of the gas mixture

Value [unit ^a]	Value	$u(\text{value})$ correlation	$u(\text{value})$ without correlation
CV on a molar basis [kJ/mol]	990,5038	0,0167	0,0253
CV on mass basis [MJ/kg]	51,0480	0,0006	0,0013
CV on volume basis [MJ/m ³]	41,8902	0,0007	0,0011
Molar mass [kg/mol]	19,4034	0,0004	0,0006
^a kJ/mol = 10 ³ kg·m ² mol ⁻¹ s ⁻² ; MJ/kg = 10 ⁶ m ² mol ⁻¹ s ⁻² ; MJ/m ³ = 10 ⁶ kg m ⁻¹ mol ⁻¹ s ⁻² .			

Results are given for

- a) the case where correlations are fully taken into account, and
- b) the case where correlations are neglected (for comparison reasons).

It is obvious that correlations have a certain and significant impact on the uncertainties of the final results. Here, result uncertainties are considerably reduced. From the CV on a molar basis and the molar mass of the mixture, the CV on a mass basis can be calculated and, finally, also the CV on a volumetric basis. According to ISO 6976, the latter is a transformation of the CV on a molar basis using a transformation coefficient calculated from state conditions. Consequently, the CV on a molar basis and its uncertainty are only scaled by a corresponding scaling factor, no additional correlation must be taken into account.

8 Summary and recommendations

Two major conclusions can obviously be drawn from the above.

- 1) Correlations have a certain and significant impact on the uncertainties of the final results. Resulting uncertainties are considerably reduced in the example discussed here. Speciality gas producers and suppliers, claiming high-level accuracy or product applications in the field of establishment and dissemination of metrological traceability, are recommended to fully account for correlations and include them in uncertainty budgets. Whether a reduction by a factor of 1,5 to 2,2 of an uncertainty, which is already in the region of 10⁻⁵ to 10⁻⁴ (relative), really matters with respect to the intended use of the gas mixtures (“fit-for-purpose” considerations) shall only be decided for each and every particular case, and may be challenged.
- 2) The calculatory efforts considerably increase when correlations are taken into account. This additional effort should not be justified in all cases. In particular, it seems problematic to recommend accounting for correlations in commercial environments where speciality gases are produced as stand-alone items tailored with respect to the needs of each individual customer. On the other hand, in the cases where pre-defined product lines are fabricated in larger batches, and (more or less) fixed SOPs are followed, uncertainty budget calculations including covariances may be both justifiable and feasible.

Lampiran A (normatif) Pendekatan umum untuk perhitungan ketidakpastian

A.1 Pendahuluan

Sesuai dengan pedoman dasar untuk menunjukkan ketidakpastian pengukuran, yaitu *GUM*⁴⁾ dan Panduan *EURACHEM*⁵⁾, prosedur ini dapat dibagi menjadi empat langkah dasar berikut:

- 1) definisi/spesifikasi *measurand*;
- 2) identifikasi sumber ketidakpastian;
- 3) kuantifikasi kontribusi ketidakpastian;
- 4) perhitungan ketidakpastian standar gabungan.

Lampiran ini tidak akan terkait langkah 3, kuantifikasi kontribusi ketidakpastian, karena hal tersebut dijelaskan di tempat lain secara lengkap, dan metode untuk menghasilkan estimasi ketidakpastian yang masuk akal dapat bervariasi tidak hanya di antara metode dan aplikasi yang berbeda, tetapi juga dari satu implementasi ke implementasi lainnya di laboratorium yang berbeda. Semua langkah lainnya dijelaskan di bawah ini.

A.2 Definisi dari *measurand*

Di seluruh lampiran ini, definisi *measurand* dimaksudkan dalam pengertian yang lebih secara metrologi dan mengacu pada penetapan hubungan operasional, spesifikasi *measurand* yang benar (misalnya, penetapan kondisi di mana senyawa tertentu diekstraksi dari matriks atau dipisahkan dari senyawa lain, atau atribusi dari puncak kromatografi ke senyawa tertentu) diasumsikan. Definisi dari *measurand* mencakup definisi (formal) tentang apa saja variabel keluaran dari suatu prosedur analitik atau perhitungan, definisi dari semua variabel input yang menjadi dasar variabel keluaran, dan penetapan hubungan yang sesuai yang menggambarkan bagaimana variabel keluaran bergantung kepada variabel input, yaitu model. Model ini dapat disimpulkan dari hukum fisika atau kimia atau dapat mencerminkan hubungan yang telah ditetapkan secara empiris, dan dapat muncul dalam bentuk persamaan tunggal, serangkaian persamaan yang menggambarkan, misalnya hasil antara dan diterapkan secara berurutan, sistem persamaan, atau bahkan jaringan modul yang masing-masing terdiri dari satu atau beberapa persamaan dan bahkan dapat mencakup prosedur numerik murni (yaitu algoritma iteratif yang direfleksikan dalam sebuah program komputer).

Misalkan vektor $z = (z_1, \dots, z_k)^T$ adalah vektor dari k variabel keluaran, dan $p = (p_1, \dots, p_n)^T$ adalah vektor dari n variabel input dimana variabel keluaran bergantung. Model ini menggambarkan hubungan antara variabel keluaran dan input melalui sistem persamaan G sedemikian rupa sehingga, dalam kasus yang paling umum, berlaku

$$G(z, p) = 0 \tag{A.1}$$

Annex A
(normative)
Generic approach to uncertainty calculation

A.1 Introduction

In accordance with basic guidelines to the expression of measurement uncertainty, namely the GUM Error! Reference source not found. and the EURACHEM Guide Error! Reference source not found., the procedure can be sub-divided into the following four basic steps:

- 1) definition/specification of the measurand;
- 2) identification of uncertainty sources;
- 3) quantification of uncertainty contributions;
- 4) calculation of the combined standard uncertainty.

This annex will not deal with step 3, the quantification of uncertainty contributions, since this is described elsewhere in full detail, and methods for generating sensible uncertainty estimates may vary not only between different methods and applications, but also from implementation to implementation in different laboratories. All other steps are described below.

A.2 Definition of the measurand

Throughout this annex, definition of the measurand is meant in a more metrological sense and refers to the establishment of operational relationships, a correct specification of the measurand (e.g. the establishment of conditions under which a specific compound is extracted from a matrix or separated from other compounds, or the attribution of a chromatographic peak to a specific compound) is assumed. Definition of the measurand includes the (formal) definition of what are the output variables of an analytical procedure or a calculation, the definition of all input variables which the output variables depend on, and the establishment of a suitable relationship describing how the output variables depend on the input variables, i.e. the model. This model may be deduced from physical or chemical laws or may reflect empirically established relationships, and it may appear in the form of a single equation, a series of equations which describe, e.g. intermediate results and are applied consecutively, a system of equations, or even a network of modules each of which consists of one or several equations and may even include purely numerical procedures (i.e. iterative algorithms reflected in a computer programme).

Let the vector $z = (z_1, \dots, z_k)^T$ be the vector of the k output variables, and $p = (p_1, \dots, p_n)^T$ the vector of the n input variables which the output variables depend on. The model describes the relationship between output and input variables via a system of equations G such that, in the most general case, it holds

$$G(z, p) = 0 \tag{A.1}$$

A.3 Identifikasi sumber ketidakpastian

Secara jelas, semua variabel input yang dimasukkan ke dalam model akan berkontribusi pada ketidakpastian variabel keluaran. Namun, beberapa variabel input dapat bergantung pada variabel lain, misalnya parameter lingkungan seperti tekanan, suhu atau kelembaban udara. Jika tidak diperhitungkan dalam model sejauh ini, parameter tambahan ini harus dimasukkan pada tahap ini. Dinyatakan sebagai p' , dan sistem persamaan yang diperluas sebagai G' . Model akhirnya adalah

$$G'(z, p, p') = 0 \quad (\text{A.2})$$

dan memperhitungkan semua sumber ketidakpastian yang diketahui/teridentifikasi. Karena tidak ada keperluan untuk membedakan antara p dan p' dalam hal perlakuan secara matematis, dan untuk penyederhanaan, dalam semua perhitungan di bawah ini, model yang digunakan adalah model dalam bentuk Persamaan (A.1).

Ketidakpastian parameter input dan kovarians yang mungkin terjadi di antara sejumlah parameter tersebut digabungkan dalam matriks varian-kovarians $V(p)$ dari variabel input:

$$V(p) = [u^2(p_i, p_j)] = \begin{array}{c} \left| \begin{array}{ccc} u^2(p_1, p_1) & u^2(p_1, p_2) \dots & u^2(p_1, p_n) \\ u^2(p_2, p_1) & u^2(p_2, p_2) \dots & u^2(p_2, p_n) \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ u^2(p_j, p_1) \dots & u^2(p_j, p_j) \dots & u^2(p_j, p_n) \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ u^2(p_n, p_1) & u^2(p_n, p_2) \dots & u^2(p_n, p_n) \end{array} \right| \end{array}$$

A.4 Perhitungan ketidakpastian standar gabungan

A.4.1 Umum

Ketidakpastian standar gabungan dihitung dalam propagasi ketidakpastian dari model dan matriks V dalam tiga langkah

A.4.2 Langkah 1: Perhitungan Jacobian

Dua Jacobian dibentuk: satu berisi turunan pertama dari persamaan model sehubungan dengan variabel keluaran, dan yang lainnya berisi turunan pertama dari persamaan model sehubungan dengan variabel input. Hal ini menghasilkan

$$J(z) = (\partial G_i / \partial z_j), \text{ dan} \quad (\text{A.3})$$

$$J(p) = (\partial G_i / \partial p_j) \quad (\text{A.4})$$

Cara menghasilkan elemen-elemen yang sesuai dari dua Jacobian tergantung pada kompleksitas model. Jika model terdiri dari satu atau sebuah sistem dari beberapa persamaan (seperti kasus melalui contoh yang dipertimbangkan dalam Standar ini), ekspresi untuk elemen-elemen tersebut dapat diturunkan dalam bentuk analitis. Dalam kasus-kasus di mana model mencakup prosedur numerik, satu-satunya cara untuk menghasilkan elemen-elemen Jacobian adalah diferensiasi numerik.

A.3 Identification of uncertainty sources

Obviously, all input variables included in the model will contribute to the uncertainties of the output variables. However, some of the input variables may depend on other variables, e.g. environmental parameters such as pressure, temperature or air humidity. If not accounted for in the model so far, these additional parameters should be included at this stage. Let us denote them as p' , and the extended system of equations as G' . The final model is

$$G'(z, p, p') = 0 \tag{A.2}$$

and takes into account all know/identified sources of uncertainty. Since there is no need for distinguishing between p and p' in the sense of their mathematical treatment, and for the sake of simplicity, in all calculations below, the model will be used in the form of Equation (A.1).

The input parameter uncertainties and possible covariances between a certain number of them are combined in the variance-covariance matrix $V(p)$ of the input variables:

$$V(p) = [u^2(p_i, p_j)] = \begin{vmatrix} u^2(p_1, p_1) & u^2(p_1, p_2) \dots & & & u^2(p_1, p_n) \\ u^2(p_2, p_1) & u^2(p_2, p_2) \dots & & & u^2(p_2, p_n) \\ \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & \cdot \\ u^2(p_j, p_1) \dots & & u^2(p_j, p_j) \dots & & u^2(p_j, p_n) \\ \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot & & \cdot \\ u^2(p_n, p_1) & u^2(p_n, p_2) \dots & & & u^2(p_n, p_n) \end{vmatrix}$$

A.4 Calculation of the combined standard uncertainties

A.4.1 General

The combined standard uncertainty is calculated by uncertainty propagation from the model and the matrix V in three steps.

A.4.2 Step 1: Calculation of the Jacobians

Two Jacobians are formed: one containing the first derivatives of the model equations with respect to the output variables, the other containing the first derivatives of the model equations with respect to the input variables. This yields

$$J(z) = (\partial G_i / \partial z_j), \text{ and} \tag{A.3}$$

$$J(p) = (\partial G_i / \partial p_j) \tag{A.4}$$

The way of generating the corresponding elements of the two Jacobians depends on the complexity of the model. If the models consist of one or a system of several equations (what is the case throughout the example considered in this Standard), expressions for the elements can be derived in analytical form. In the cases where the model includes numerical procedures, the only way for generating the elements of the Jacobians is numerical differentiation.

Bagaimanapun, diferensiasi numerik adalah alat yang umum dan juga dapat membantu dalam kasus-kasus di mana ekspresi analitis dapat diperoleh pada prinsipnya, namun terlihat terlalu rumit untuk penanganan yang sesuai.

A.4.3 Langkah 2: Pembentukan matriks transfer

Matriks transfer Q dibentuk dari dua Jacobian sesuai dengan

$$Q = J^{-1}(z) \cdot J(p) \quad (\text{A.5})$$

A.4.4 Langkah 3: Perhitungan matriks varian-kovarians keluaran

Matriks varian-kovarians $V(z)$ dari variabel keluaran dihitung dari $V(p)$ dan matriks transfer sesuai dengan

$$V(z) = Q \cdot V(p) \cdot Q^T \quad (\text{A.6})$$

A.5 Penyederhanaan

Jika model dapat dinyatakan dalam bentuk eksplisit sesuai dengan

$$z = G(p) \quad (\text{A.7})$$

maka [karena $J^{-1}(z) = E$ dengan E adalah matriks uniter] maka berlaku

$$V(z) = J(p) \cdot V(p) \cdot J(p)^T \quad (\text{A.8})$$

Jika hanya ada satu variabel keluaran, z menjadi skalar, dan matriks J menjadi vektor, yaitu $J = (\partial z / \partial p_1, \dots, \partial z / \partial p_n)^T$. Kemudian, ekspresi dari ketidakpastian gabungan dari variabel keluaran z berubah menjadi bentuk yang sudah dikenal

$$u^2(z) = \sum_{i,j} \frac{\partial z}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial z}{\partial p_j} \cdot u^2(p_i, p_j) \quad (\text{A.9})$$

Persamaan-persamaan yang diberikan di atas telah diterapkan pada semua perhitungan dalam dokumen ini.

However, numerical differentiation is a general tool and may also be helpful in the cases where analytical expressions might be obtained in principle, but seem to be too complicated for comfortable handling.

A.4.3 Step 2: Formation of the transfer matrix

The transfer matrix Q is formed from the two Jacobians according to

$$Q = J^{-1}(z) \cdot J(p) \quad (\text{A.5})$$

A.4.4 Step 3: Calculation of the output variance-covariance matrix

The variance-covariance matrix $V(z)$ of the output variables is calculated from $V(p)$ and the transfer matrix according to

$$V(z) = Q \cdot V(p) \cdot Q^T \quad (\text{A.6})$$

A.5 Simplifications

If the model can be expressed in an explicit form according to

$$z = G(p) \quad (\text{A.7})$$

then [since $J^{-1}(z) = E$ with E being the unitary matrix] it holds

$$V(z) = J(p) \cdot V(p) \cdot J(p)^T \quad (\text{A.8})$$

If there is only one output variable, z becomes a scalar, and the matrix J a vector, i.e. $J = (\partial z / \partial p_1, \dots, \partial z / \partial p_n)^T$. Then, the expression for the combined uncertainty of the output variable z degenerates to the well-known form:

$$u^2(z) = \sum_{i,j} \frac{\partial x}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial x}{\partial p_j} \cdot u^2(p_i, p_j) \quad (\text{A.9})$$

The equations as given above have accordingly been applied to all calculations throughout this document.

Bibliografi

- [1] *CONVERT Software supporting ISO 14912*, available from Normenasschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., D - 10772 Berlin, Germany
- [2] ISO 14912:2003, *Gas analysis — Conversion of gas mixture composition data*
- [3] ISO 6976:1995, *Natural gas — Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition*
- [4] *Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)*. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, 1993)
- [5] QUAM:2000.P1, *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, EURACHEM/CITAC Guide, 2nd edition, 2000

Informasi perumus SNI

[1] Komite Teknis Perumus SNI

Komite Teknis 71-06 Analisis gas

[2] Susunan keanggotaan Komite Teknis Perumus SNI

Ketua : Oman Zuas
Sekretaris : Indah Mugi Lestari
Anggota : Tri Ligayanti
Wisnu Eka Yulianto
Arika Indri Dyah Utami
Harry Budiman
Yayun Andriani
Ramos Mangisi
Hadrianus Listya Prabowo
Annisa Lestari
Rokhmaturrokhman
Aloysius Dimas
Desie Khoerotunnisya
Arif Luqman
Ahmad Fatah
Tirtana Prasetya

[3] Konseptor RSNi

Yayun Andriani
Tri Ligayanti

[4] Sekretariat pengelola Komite Teknis perumus SNI

Direktorat Pengembangan Standar Agro, Kimia, Kesehatan dan Penilaian Kesesuaian –
Badan Standardisasi Nasional BSN