



# 中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 2258—2025

---

## 关联法天然气发热量测定仪校准规范

Calibration Specification for  
Natural Gas Calorific Value Meters of Correlation Technique

2025-06-11 发布

2025-12-11 实施

---

国家市场监督管理总局 发布

关联法天然气  
发热量测定仪校准规范

Calibration Specification for Natural Gas

Calorific Value Meters of Correlation Technique

JJF 2258—2025

归口单位：全国物理化学计量技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

中国石油天然气股份有限公司西南油气田分  
公司天然气研究院

国家石油天然气管网集团有限公司西气东输  
分公司

参加起草单位：安徽瑞盛能源科技有限公司

北京市燃气集团有限责任公司

武汉米字能源科技有限公司

中国石油化工股份有限公司天然气榆济管道  
分公司

本规范委托全国物理化学计量技术委员会负责解释

**本规范主要起草人：**

吴 海（中国计量科学研究院）

曾文平（中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司  
天然气研究院）

吴 岩（国家石油天然气管网集团有限公司西气东输分公司）

**参加起草人：**

程 勇（安徽瑞盛能源科技有限公司）

王欣玮（北京市燃气集团有限责任公司）

胡雪蛟（武汉米字能源科技有限公司）

王雁冰（中国石油化工股份有限公司天然气榆济管道分公司）

## 目 录

引言 .....	( II )
1 范围.....	( 1 )
2 引用文件.....	( 1 )
3 术语和定义.....	( 1 )
4 概述.....	( 1 )
5 计量特性.....	( 2 )
6 校准条件.....	( 2 )
6.1 环境条件.....	( 2 )
6.2 测量标准及其他设备.....	( 2 )
7 校准项目和校准方法.....	( 2 )
7.1 校准前准备.....	( 2 )
7.2 示值误差.....	( 3 )
7.3 重复性.....	( 3 )
7.4 漂移.....	( 3 )
7.5 响应时间.....	( 3 )
8 校准结果的表达.....	( 3 )
9 复校时间间隔.....	( 4 )
附录 A 天然气发热量测定仪校准记录 .....	( 5 )
附录 B 证书内页格式 .....	( 7 )
附录 C 天然气分析用标准物质的发热量及不确定度评定示例 .....	( 8 )
附录 D 发热量示值误差测量结果的不确定度评定示例 .....	( 14 )
附录 E 气体标准物质要求及其组分的参考含量 .....	( 16 )

## 引 言

JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。本规范制定中参考了JJF 1993—2022《天然气能量计量技术规范》、GB/T 11062—2020《天然气 发热量、密度、相对密度和沃泊指数的计算方法》、GB 17820—2018《天然气》、GB/T 22723—2008《天然气能量的测定》、GB/T 18603—2014《天然气计量系统技术要求》等文件规定的术语、技术指标和方法。

本规范为首次发布。

# 关联法天然气发热量测定仪校准规范

## 1 范围

本规范适用于测量范围  $25 \text{ MJ/m}^3 \sim 50 \text{ MJ/m}^3$  的关联法天然气发热量测定仪的校准。

## 2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1993—2022 天然气能量计量技术规范

GB/T 11062—2020 天然气 发热量、密度、相对密度和沃泊指数的计算方法

GB/T 19205—2008 天然气标准参比条件

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本规范。

### 3.1 发热量 calorific value

单位量的气体在空气中完全燃烧时所释放出的热量。

### 3.2 燃烧参比条件 combustion reference condition

燃料燃烧时，规定的气体温度、压力和含水状态。

### 3.3 计量参比条件 metering reference condition

燃料贸易交接计量时，规定的气体温度和压力。

### 3.4 高位发热量 superior calorific value

单位量的气体在空气中完全燃烧时所释放出的热量，其燃烧生成的水蒸气冷凝为液体，其余产物均为气态。

注：

1 本规范中的发热量，均为标准参比条件下的高位发热量，即燃烧和计量参比条件均为：温度  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ，压力  $101.325 \text{ kPa}$ 。

2 当被校准仪器使用了其他温度和压力条件时，应使用该压力和温度作为参比条件计算高位发热量。GB/T 19205—2003 的附录 A 给出了几种常用参比条件之间的发热量换算系数，附录 B 给出了本规范规定的标准参比条件与其他参比条件下的发热量的换算方程。

## 4 概述

关联法天然气发热量测定仪（以下简称仪器）通常是利用气体的一个或多个物理性质及其发热量之间的关系进行测定。测定时，天然气样品以恒定流量通过检测室，利用

传感器分别测出天然气混合物的折射率或吸光度、声波传播速度、运动黏度等参数中的一个或多个，并进行补偿修正，通过相互关联关系计算得到对应的发热量。

仪器通常由样品预处理单元、检测单元、信号处理单元、数据显示和传输单元等部分组成。

## 5 计量特性

根据示值误差将仪器划分为 A、B 两个级别。仪器的计量特性要求见表 1。

表 1 计量特性要求

校准项目	计量特性要求
示值误差	A 级：±0.5% B 级：±1%
重复性	≤0.1%
漂移	±0.04 MJ/m <sup>3</sup>
响应时间	≤10 s
注：以上各项指标不用于合格性判定，仅供参考。	

## 6 校准条件

### 6.1 环境条件

6.1.1 环境温度：(−10~50)℃。

6.1.2 相对湿度：≤85%。

6.1.3 工作环境应无影响仪器正常工作的电磁干扰、机械震动及干扰气体，校准现场应保持通风和采取安全措施。

### 6.2 测量标准及其他设备

#### 6.2.1 气体标准物质

天然气发热量有证标准物质或天然气分析用有证标准物质，其发热量的相对扩展不确定度不大于 0.25% ( $k=2$ )。所用标准物质中至少有一个标准物质包含氮气、二氧化碳以及 C1~C6 等组分。

注：天然气分析用有证标准物质可以通过其组分含量，按照附录 C 计算标准参比条件下的发热量。

6.2.2 甲烷纯气：纯度不低于 99.99% (体积比)。

6.2.3 高纯氮气：纯度不低于 99.999% (体积比)。

6.2.4 电子秒表：分度值不大于 0.1 s。

## 7 校准项目和校准方法

### 7.1 校准前准备

按仪器说明书要求，将校准用气体连接到相应端口，气体的输出压力或流量应符合

仪器使用说明书要求。若说明书中没有明确要求，则流量一般控制在（300 ± 20）mL/min。

仪器通电预热稳定后，通入甲烷纯气 5 min 后记录发热量，对比仪器示值与甲烷理论发热量（37.11 MJ/m<sup>3</sup>），若示值误差不超过 ±0.04 MJ/m<sup>3</sup>，则可以对仪器进行后续校准，否则应对仪器进行调整。

注：当燃烧和计量参比条件采用非标准参比条件时，应根据 GB/T 11062—2020 重新计算理论发热量。

## 7.2 示值误差

依次分别通入发热量小于 35 MJ/m<sup>3</sup> 和大于 40 MJ/m<sup>3</sup> 的天然气有证标准物质以及甲烷纯气进行示值误差校准。校准时，通入气体待示值稳定后记录仪器示值，记录时间间隔为 30 s，连续记录数据不少于 7 个，取后 7 次测量数据的算术平均值作为仪器示值，并按公式（1）计算示值误差  $\Delta H$ 。

$$\Delta H = \frac{\overline{H} - H_s}{H_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

$\overline{H}$  ——仪器示值的算术平均值，MJ/m<sup>3</sup>；

$H_s$  ——气体标准物质的发热量，MJ/m<sup>3</sup>。

## 7.3 重复性

以 7.2 示值误差的测量数据进行重复性计算，取后 7 次测量数据计算相对标准偏差  $s_r$  [公式（2）]。取最大的  $s_r$  作为仪器测量重复性。

$$s_r = \frac{1}{\overline{H}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i - \overline{H})^2}{6}} \quad (2)$$

式中：

$H_i$  ——仪器第  $i$  个示值，MJ/m<sup>3</sup>；

$\overline{H}$  ——仪器示值的算术平均值，MJ/m<sup>3</sup>。

## 7.4 漂移

仪器通电预热稳定后，通入甲烷纯气并读取稳定示值为  $H_{s0}$ 。仪器连续运行 2 h，每间隔 30 min 记录仪器稳定示值为  $H_{si}$ 。按公式（3）计算漂移：

$$\Delta S_i = H_{si} - H_{s0} \quad (3)$$

取绝对值最大的  $\Delta S_i$  作为仪器的漂移。

## 7.5 响应时间

通入甲烷纯气待示值稳定后，读取仪器示值；然后通入高纯氮气，待仪器回到零点，再通入甲烷纯气，并同时启动秒表，待仪器显示值达到稳定示值的 90% 时停止计时，记录秒表读数，重复测量 3 次，取 3 次读数的算术平均值作为仪器的响应时间。

## 8 校准结果的表达

校准结果应在校准证书上反映，校准证书应至少包括以下信息：

- a) 标题，如“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- d) 证书或报告的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 客户的名称和地址；
- f) 被校对象的描述和明确标识；
- g) 进行校准的日期，如果与校准结果的有效性和应用有关时，应说明被校对象的接收日期；
- h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；
- i) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- k) 校准环境的描述；
- l) 校准结果及其测量不确定度的说明；
- m) 对校准规范偏离的说明（若有）；
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识以及签发日期；
- o) 校准结果仅对被校对象有效的声明；
- p) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

## 9 复校时间间隔

仪器的复校时间间隔建议不超过1年。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的，因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。如果对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件及修理后，应对仪器重新校准。

## 附录 A

## 天然气发热量测定仪校准记录

委托单位：\_\_\_\_\_

仪器名称：\_\_\_\_\_ 证书编号：\_\_\_\_\_

规格型号：\_\_\_\_\_ 测量范围：\_\_\_\_\_

制造厂商：\_\_\_\_\_ 出厂编号：\_\_\_\_\_

校准地点：\_\_\_\_\_

环境温度：\_\_\_\_\_ 相对湿度：\_\_\_\_\_

燃烧计量参比条件：101.325 kPa、20 °C 其他条件：\_\_\_\_\_ kPa、\_\_\_\_\_ °C

## 1. 校准用气体标准物质及主要设备（分析用标准物质应记录组分含量和计算发热量）

名称	编号	测量范围	不确定度或准确度等级	证书编号	证书有效期

## 2. 校准前准备

通入甲烷纯气时仪器示值：\_\_\_\_\_ MJ/m<sup>3</sup>。是否调整仪器：是 否

## 3. 示值误差和重复性

标准气体发热量 ( )	仪器示值 ( )			平均值 ( )	示值误差 ( )	重复性 ( )	示值误差 不确定度

## 4. 漂移

时间					
仪器示值 ( )					
$\Delta S_i$ ( )					
漂移					

## 5. 响应时间

甲烷纯气	响应时间/s			
	1	2	3	平均值

校准员：\_\_\_\_\_

核验员：\_\_\_\_\_

校准日期：\_\_\_\_\_

## 附录 B

## 证书内页格式

## 校准结果

校准项目	校准结果				
示值误差	标准值	仪器示值	重复性	示值误差	示值误差的不确定度
漂移					
响应时间					

## 附录 C

## 天然气分析用标准物质的发热量及不确定度评定示例

当已知气体摩尔组成时，可根据 GB/T 11062—2020 规定方法计算其高位发热量等物性参数。本附录中，真实气体的体积发热量、摩尔发热量、求和因子、压缩因子、摩尔体积等参数均指在标准计量参比条件（20 °C、101.325 kPa）下的计算结果。

## C.1 体积发热量

根据 GB/T 11062—2020，体积发热量按照公式（C.1）计算：

$$H_{v,G} = \frac{H_{c,G}}{V} = \frac{H_{c,G}}{ZR T_0/p_0} \quad (\text{C.1})$$

式中：

$H_{v,G}$ ——真实气体的体积发热量，MJ/m<sup>3</sup>；

$H_{c,G}$ ——真实气体的摩尔发热量，kJ/mol；

$V$ ——真实气体的摩尔体积，L/mol；

$Z$ ——真实气体的压缩因子；

$R$ ——摩尔气体常数，为 8.314 462 1 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>；

$T_0$ ——温度，在标准参比条件下温度为 293.15 K；

$p_0$ ——压力，在标准参比条件下压力为 101.325 kPa。

## C.1.1 摩尔发热量

按照公式（C.2）计算真实气体的摩尔发热量：

$$H_{c,G} = \sum_j^N x_j \cdot H_j^0 \quad (\text{C.2})$$

式中：

$H_{c,G}$ ——气体的摩尔发热量，kJ/mol；

$x_j$ ——气体中  $j$  组分的摩尔分数，mol/mol；

$H_j^0$ —— $j$  组分的摩尔发热量，通过查表获得，kJ/mol；

$j$ ——混合气体中的组分，从 1 到  $N$ 。

表 C.1 为天然气各组分在不同燃烧参比条件下的理想气体摩尔发热量。

表 C.1 天然气各组分在不同燃烧参比条件下的理想气体摩尔发热量

$j$	组分	不同燃烧温度下的高位发热量 $H_j^0$ /(kJ/mol)			发热量的标准不确定度 $u(H_j^0)$ /(kJ/mol)
		0 °C	15 °C	20 °C	
1	甲烷	892.92	891.51	891.05	0.19
2	乙烷	1 564.35	1 562.14	1 561.42	0.51
3	丙烷	2 224.03	2 221.1	2 220.13	0.51
4	正丁烷	2 883.35	2 879.76	2 878.58	0.72

表 C.1 天然气各组分在不同燃烧参比条件下的理想气体摩尔发热量 (续)

<i>j</i>	组分	不同燃烧温度下的高位发热量 $H_j^0$ /(kJ/mol)			发热量的标准不确定度 $u(H_j^0)$ /(kJ/mol)
		0 °C	15 °C	20 °C	
5	异丁烷	2 874.21	2 870.58	2 869.39	0.72
6	正戊烷	3 542.91	3 538.6	3 537.19	0.23
7	异戊烷	3 536.01	3 531.68	3 530.25	0.23
8	新戊烷	3 521.75	3 517.44	3 516.02	0.25
9	正己烷	4 203.24	4 198.24	4 196.6	0.32
10	正庚烷	4 862.88	4 857.18	4 855.31	0.67
11	正辛烷	5 522.41	5 516.01	5 513.9	0.76
12	正壬烷	6 182.92	6 175.82	6 173.48	0.81
13	氢气	286.64	286.15	285.99	0.02

## C.1.2 压缩因子

真实气体的压缩因子按照公式 (C.3) 计算:

$$Z = 1 - \left( \sum_j^N x_j \cdot s_j \right)^2 \quad (\text{C.3})$$

式中:

$x_j$ ——气体中  $j$  组分的摩尔分数, mol/mol;

$s_j$ —— $j$  组分的求和因子, 通过查表获得;

$j$ ——混合气体中的组分, 从 1 到  $N$ 。

表 C.2 为天然气各组分在不同计量参比条件下的求和因子。

表 C.2 天然气各组分在不同计量参比条件下的求和因子

<i>j</i>	组分	不同计量参比条件下的求和因子 $s_j$			求和因子的标准不确定度 $u(s_j)$
		0 °C	15 °C	20 °C	
1	甲烷	0.048 86	0.044 52	0.043 17	0.000 5
2	乙烷	0.099 7	0.091 9	0.089 5	0.001 1
3	丙烷	0.146 5	0.134 4	0.130 8	0.001 6
4	正丁烷	0.202 2	0.184	0.178 5	0.003 9
5	异丁烷	0.188 5	0.172 2	0.167 3	0.003 1
6	正戊烷	0.258 6	0.236 1	0.229 5	0.010 7
7	异戊烷	0.245 8	0.225 1	0.218 9	0.008 8
8	新戊烷	0.224 5	0.204	0.197 9	0.006
9	正己烷	0.331 9	0.300 1	0.290 7	0.027 1

表 C.2 天然气各组分在不同计量参比条件下的求和因子(续)

<i>j</i>	组分	不同计量参比条件下的求和因子 $s_j$			求和因子的标准不确定度 $u(s_j)$
		0 °C	15 °C	20 °C	
10	正庚烷	0.407 6	0.366 8	0.354 7	0.100 1
11	正辛烷	0.484 5	0.434 6	0.419 8	0.100 2
12	正壬烷	0.561 7	0.503	0.485 6	0.100 6
13	氢气	-0.01	-0.01	-0.01	0.025
14	氦气	-0.01	-0.01	-0.01	0.025
15	氮气	0.021 5	0.017 0	0.015 6	0.001 0
16	二氧化碳	0.082 1	0.075 2	0.073 0	0.002 0

### C.1.3 组分含量

根据标准物质证书,甲烷为平衡气,天然气中氮气、二氧化碳、乙烷直至正己烷等组分含量 $x_j$ 的不确定度 $u(x_j)$ 可以获得。则气体标准物质中甲烷组分含量 $x_1$ 按照公式(C.4)获得:

$$x_1 = 1 - \sum_2^N x_j \quad (\text{C.4})$$

式中:

$x_1$ ——甲烷组分含量, mol/mol;

$x_j$ ——气体中 $j$ 组分的摩尔分数, mol/mol。

### C.2 体积发热量的不确定度评定

GB/T 11062—2020 给出了高位体积发热量的不确定度评定测量模型。组分含量相关性、求和因子等不确定度贡献相对很小,可以忽略。测量模型可以进一步简化,如公式(C.5):

$$\left(\frac{u(H_{v,G})}{H_{v,G}}\right)^2 = \sum_1^N \left(\frac{H_j^0}{H_{c,G}}\right)^2 \cdot u^2(x_j) + \frac{\sum_1^N x_j^2 \cdot u^2(H_j^0)}{(H_{c,G})^2} \quad (\text{C.5})$$

#### C.2.1 组分含量的不确定度评定

以公式(C.4)为测量模型,对气体标准物质中甲烷含量的标准不确定度 $u(x_1)$ 进行评定。根据JJF 1059.1, $u(x_1)$ 可以由其他组分含量的标准不确定度 $u(x_j)$ 分量合成得到,即式(C.6):

$$u(x_1) = \sqrt{\sum_2^N u^2(x_j)} \quad (\text{C.6})$$

### C.3 计算示例

#### C.3.1 标准物质的组分含量及其不确定度

天然气分析用标准物质证书提供了各组分含量及其不确定度,其中主组分甲烷的含量及其不确定度分别按照公式(C.4)和公式(C.6)计算获得。

表 C.3 为气体标准物质中各组分含量及其不确定度示例。

表 C.3 气体标准物质中各组分含量及其不确定度示例

组分	含量 $x_j$ mol/mol	标准不确定度 $u(x_j)$ mol/mol	相对标准不确定度 $u_r(x_j)$ %
甲烷	0.756 90	0.000 34	0.045
乙烷	0.030 4	0.000 076	0.25
丙烷	0.080 1	0.000 20	0.25
正丁烷	0.009 16	$4.6 \times 10^{-5}$	0.50
异丁烷	0.009 04	$4.5 \times 10^{-5}$	0.50
正戊烷	0.000 534	$2.7 \times 10^{-6}$	0.50
异戊烷	0.000 522	$2.6 \times 10^{-6}$	0.50
新戊烷	0.000 538	$2.7 \times 10^{-6}$	0.50
正己烷	0.001 994	$1.0 \times 10^{-5}$	0.50
氮气	0.030 52	0.000 15	0.50
二氧化碳	0.080 29	0.000 20	0.25

### C.3.2 实际气体的摩尔体积和压缩因子 $Z$

表 C.4 为气体标准物质求和因子计算过程。

表 C.4 气体标准物质求和因子计算过程

组分	含量 $x_j$ /(mol/mol)	求和因子 $s_j$	$x_j \cdot s_j$
甲烷	0.756 90	0.043 17	0.032 675 5
乙烷	0.030 4	0.089 5	0.002 720 8
丙烷	0.080 1	0.130 8	0.010 477 1
正丁烷	0.009 16	0.178 5	0.001 635 1
异丁烷	0.009 04	0.167 3	0.001 512 4
正戊烷	0.000 534	0.229 5	0.000 122 6
异戊烷	0.000 522	0.218 9	0.000 114 3
新戊烷	0.000 538	0.197 9	0.000 106 5
正己烷	0.001 994	0.290 7	0.000 579 7
氮气	0.030 52	0.015 6	0.000 476 1
二氧化碳	0.080 29	0.073 0	0.005 861 2
合计	——	——	0.056 281

由公式 (C.3) 计算压缩因子  $Z=0.996 832 4$ 。

## C.3.3 高位摩尔发热量

表 C.5 为气体标准物质高位摩尔发热量计算过程。

表 C.5 气体标准物质高位摩尔发热量计算过程

组分	含量 $x_j$ /(mol/mol)	摩尔发热量 $H_j^0$ /(kJ/mol)	$x_j \cdot H_j^0$ /(kJ/mol)
甲烷	0.756 90	891.05	674.438
乙烷	0.030 4	1 561.42	47.467
丙烷	0.080 1	2 220.13	177.832
正丁烷	0.009 16	2 878.58	26.368
异丁烷	0.009 04	2 869.39	25.939
正戊烷	0.000 534	3 537.19	1.889
异戊烷	0.000 522	3 530.25	1.843
新戊烷	0.000 538	3 516.02	1.892
正己烷	0.001 994	4 196.6	8.368
氮气	0.030 52	0	0
二氧化碳	0.080 29	0	0
合计	—	—	966.035

即高位摩尔发热量为  $H_{c,G} = 966.035$  kJ/mol。

## C.3.4 高位体积发热量

根据公式 (C.1) 计算真实气体的高位体积发热量：

$$H_{v,G} = \frac{H_{c,G}}{V} = \frac{H_{c,G}}{ZRT_0/p_0} = \frac{966.035}{0.996\ 832\ 4 \times 8.314\ 462 \times 293.15/101.325} \approx 40.286\ 8 (\text{MJ}/\text{m}^3)$$

## C.3.5 高位体积发热量的不确定度

表 C.6 为气体标准物质高位摩尔发热量的不确定度评定。

表 C.6 气体标准物质高位摩尔发热量的不确定度评定

组分	$x_j$ mol/mol	$u(x_j)$ mol/mol	$H_j^0/H_{c,G}$	$u(H_j^0)$ kJ/mol	$\left(\frac{u(H_{v,G})}{H_{v,G}}\right)^2$
甲烷	0.756 90	0.000 34	0.922 378	0.19	$1.188\ 99 \times 10^{-7}$
乙烷	0.030 4	0.000 076	1.616 317	0.51	$1.534\ 73 \times 10^{-8}$
丙烷	0.080 1	0.000 20	2.298 187	0.51	$2.135\ 83 \times 10^{-7}$
正丁烷	0.009 16	$4.6 \times 10^{-5}$	2.979 787	0.72	$1.867\ 18 \times 10^{-8}$
异丁烷	0.009 04	$4.5 \times 10^{-5}$	2.970 274	0.72	$1.807\ 02 \times 10^{-8}$
正戊烷	0.000 534	$2.7 \times 10^{-6}$	3.661 553	0.23	$9.559\ 31 \times 10^{-11}$

表 C.6 气体标准物质高位摩尔发热量的不确定度评定 (续)

组分	$x_j$ mol/mol	$u(x_j)$ mol/mol	$H_j^0/H_{c,G}$	$u(H_j^0)$ kJ/mol	$\left(\frac{u(H_{v,G})}{H_{v,G}}\right)^2$
异戊烷	0.000 522	$2.6 \times 10^{-6}$	3.654 369	0.23	$9.098 70 \times 10^{-11}$
新戊烷	0.000 538	$2.7 \times 10^{-6}$	3.639 639	0.25	$9.587 58 \times 10^{-11}$
正己烷	0.001 994	$1.0 \times 10^{-5}$	4.344 147	0.32	$1.876 29 \times 10^{-9}$
氮气	0.030 52	0.000 15	0	0	0
二氧化碳	0.080 29	0.000 20	0	0	0
合计	——	——	——	——	$3.867 30 \times 10^{-7}$

高位体积发热量的相对标准不确定度为：

$$u_r(H_{v,G}) = \frac{u(H_{v,G})}{H_{v,G}} = \sqrt{3.867 30 \times 10^{-7}} \approx 0.062\%$$

高位体积发热量的相对扩展不确定度 ( $k=2$ ) 为：

$$U_r(H_{v,G}) = 2 \times 0.062\% \approx 0.13\%$$

### C.3.6 甲烷纯气的高位体积发热量

按照上述公式，甲烷纯气（纯度不低于 99.99%）的高位体积发热量计算结果为  $37.11 \text{ MJ/m}^3$ 。杂质引入的不确定度可以忽略，即相对扩展不确定度为 0.05% ( $k=2$ )。

## 附录 D

## 发热量示值误差测量结果的不确定度评定示例

按照本规范规定的方法对天然气发热量测定仪 [测量范围为 (25~50) MJ/m<sup>3</sup>] 进行校准, 且环境条件符合本规范规定的要求。

使用的测量标准为天然气分析用标准物质, 其发热量标准值分别为 31.15 MJ/m<sup>3</sup>、40.59 MJ/m<sup>3</sup>, 相对扩展不确定度分别为 0.22%、0.19% ( $k=2$ )。甲烷纯气发热量标准值 37.11 MJ/m<sup>3</sup>, 相对扩展不确定度 0.05% ( $k=2$ )。

## D.1 测量模型

发热量示值误差测量模型:

$$\Delta H = \frac{\overline{H} - H_s}{H_s} \quad (\text{D.1})$$

式中:

$\Delta H$  —— 示值误差, %;

$\overline{H}$  —— 仪器示值的算术平均值, MJ/m<sup>3</sup>;

$H_s$  —— 发热量标准值, MJ/m<sup>3</sup>。

根据公式 (D.1) 和 JJF 1059.1, 可以获得不确定度计算公式 (D.2)。

$$u(\Delta H) = \frac{\overline{H}}{H_s} \cdot \sqrt{u_{\overline{H},r}^2 + u_{s,r}^2} \quad (\text{D.2})$$

式中:

$u(\Delta H)$  —— 示值误差的不确定度;

$u_{\overline{H},r}$  —— 仪器示值的平均值的相对标准不确定度;

$u_{s,r}$  —— 发热量标准值的相对标准不确定度。

由于  $\overline{H}$  和  $H_s$  很相近, 近似相等, 因此公式 (D.2) 可以进一步简化为公式 (D.3)。

$$u(\Delta H) = \sqrt{u_{\overline{H},r}^2 + u_{s,r}^2} \quad (\text{D.3})$$

## D.2 不确定度来源

影响示值误差测量不确定度的因素有:

a) 标准物质的发热量不确定度;

b) 环境条件、人员操作和被校仪器等各种随机因素引入的不确定度, 体现在仪器测量重复性。

## D.3 输入量的标准不确定度评定

D.3.1 气体标准物质发热量的不确定度引起的相对标准不确定度  $u_{s,r}$  的评定

采用有证气体标准物质, 其相对扩展不确定度分别为 0.22%、0.19% 和 0.05%, 包含因子  $k=2$ , 则相对标准不确定度分量分别为 0.11%、0.10% 和 0.025%。

D.3.2 输入量  $\overline{H}$  的标准不确定度  $u_{\overline{H},r}$ 

$u_{\overline{H},r}$  为由环境条件、人员操作和被校仪器等各种随机因素引入的相对标准不确定度, 所以可采用 A 类评定。

对被校天然气发热量测定仪，分别通入发热量为 31.15 MJ/m<sup>3</sup> 和 40.59 MJ/m<sup>3</sup> 的气体标准物质，每一校准点均间隔 30 s 记录示值，连续记录 7 个数据，分别得到每个校准点测量列，并按式 (D.4) 计算各校准点相对标准偏差，以此作为  $u_{\bar{H},r}$ ，各校准点的具体测量数据列于表 D.1。

$$s_r = \frac{1}{\bar{H}} \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (H_j - \bar{H})^2}{n-1}} \quad (\text{D.4})$$

表 D.1 各校准点 A 类评定结果 MJ/m<sup>3</sup>

校准点	1	2	3	4	5	6	7	平均值	$s_r$ %
31.15	31.086	31.089	31.082	31.084	31.083	31.087	31.086	31.08	0.008
37.11	37.105	37.102	37.105	37.106	37.106	37.107	37.106	37.10	0.004
40.59	40.583	40.582	40.585	40.582	40.589	40.578	40.579	40.58	0.009

### D.3.3 合成不确定度

不确定度分量及合成不确定度汇总于表 D.2。

表 D.2 不确定度一览表

测量点 MJ/m <sup>3</sup>	$u_{s,r}$ %	$u_{\bar{H},r}$ %	$u(\Delta H)$ %
31.15	0.11	0.003	0.11
37.11	0.03	0.002	0.03
40.59	0.10	0.004	0.10

### D.3.4 扩展不确定度

取包含因子  $k=2$ ，扩展不确定度  $U(\Delta H)=k \cdot u(\Delta H)$ 。其计算结果见表 D.3。

表 D.3 扩展不确定度计算结果

标准值 MJ/m <sup>3</sup>	示值误差 $\Delta H$ %	$u(\Delta H)$ %	$U(\Delta H)$ %
31.15	0.22	0.11	0.22
37.11	0.03	0.03	0.06
40.59	0.02	0.10	0.20

## 附录 E

## 气体标准物质要求及其组分的参考含量

使用的标准物质应满足如下条件：

1) 标准物质中氮气、二氧化碳等不含能量的组分含量之和不超过 0.20 mol/mol，氢气组分含量不超过 0.05 mol/mol；

2) 高发热量 ( $>40 \text{ MJ/m}^3$ )、低发热量 ( $<35 \text{ MJ/m}^3$ ) 标准物质中，至少 1 种标准物质应包含氮气、二氧化碳以及 C1~C6 等组分。

高发热量、低发热量标准物质中各组分的参考含量见表 E.1。

表 E.1 标准物质中各组分的参考含量

组分	低发热量标准物质组分含量 mol/mol	高发热量标准物质组分含量 mol/mol
甲烷	0.789 4	0.834 5
乙烷	0.050 0	0.100
丙烷	0.010 0	0.025 0
正丁烷	0.000 100	0.002 00
异丁烷	0.000 100	0.002 00
正戊烷	0.000 100	0.002 00
异戊烷	0.000 100	0.002 00
新戊烷	0.000 100	0.002 00
正己烷	0.000 100	0.000 500
氮气	0.100	0.010 0
二氧化碳	0.050 0	0.020 0
发热量/ ( $\text{MJ/m}^3$ )	33.56	41.27