

天津市地方计量技术规范

JJF(津) 3036—2024

天然气质量参数计量技术规范

Metrological Specification for
the Quality parameters of Natural Gas

2024—05—16 发布

2024—07—01 实施

天津市市场监督管理委员会 发布

天然气质量参数计量技术规范

Metrological Specification for
the Quality parameters of Natural Gas

JJF(津) 3036-2024

归口单位：天津市市场监督管理委员会

主要起草单位：天津市计量监督检测科学研究院

河北省计量监督检测研究院

北京市计量检测科学研究院

参加起草单位：福建云端睿维信息科技有限公司

河北华通燃气设备有限公司

金卡智能集团股份有限公司

本规范主要起草人：

于劲竹（天津市计量监督检测科学研究院）

刘 锴（北京市计量检测科学研究院）

徐 峥（河北省计量监督检测研究院）

参加起草人：

樊建广（河北省计量监督检测研究院）

陈思宇（福建云端睿维信息科技有限公司）

徐荣华（河北华通燃气设备有限公司）

斜伟明（金卡智能集团股份有限公司）

目 录

引 言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 术语和计量单位	(1)
3.1 术语	(1)
3.2 计量单位	(2)
4 计量技术要求	(3)
5 计量条件	(3)
5.1 环境条件	(3)
5.2 参比条件	(3)
5.3 测量标准及配套设备	(4)
6 计量项目	(4)
7 校准结果表达	(5)
7.1 组分含量	(5)
7.2 高位发热量	(5)
7.3 总硫含量(以硫计)	(6)
7.4 硫化氢	(7)
7.5 水露点	(8)
8 计量结果的表达与报告	(8)
附录 A 天然气中常见组分的摩尔质量及物性参数	(9)
附录 B 天然气高位发热量计算及不确定度评定示例	(10)
附录 C 天然气总硫含量(以硫计)测量不确定度评定示例	(18)
附录 D 硫化氢含量测量不确定度评定示例	(21)
附录 E 水露点测量不确定度评定示例	(24)
附录 F 检测报告参考格式	(26)

引 言

本规范根据我国天然气质量参数计量的需要，结合我国天然气质量参数计量技术水平和行业现状制定。

JJF 1001《通用计量术语及定义》和 JJF 1059.1《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规范。为了规范天然气质量参数计量工作，参照 GB 17820《天然气》、GB 55009《燃气工程项目规范》、GB/T 20604-2006《天然气词汇》、GB/T 37124《进入天然气长输管道的气体质量要求》、GB/T 18603《天然气计量系统技术要求》进行制定。

GB/T 37124-2018 和 GB 17820-2018 中推荐了天然气质量各项参数的计量方法，共涉及 20 多项国家标准或行业标准，操作过程繁简不一，使用的计量设备准确度不近相同，测量结果的不确定度等计量结果的表达未作规定。为统一京津冀地区天然气质量参数的量值统一、准确可靠，便于用户理解、使用计量结果，制定本技术规范。

本规范不涉及与其应用有关的所有安全问题。

本规范为首次制定。

本规范作为京津冀共建规范，为首次发布。

天然气质量参数计量技术规范

1 范围

本规范适用于管道天然气的质量参数计量，涉及本规范计量项目的其他天然气的质量参数计量参考本规范。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 700 气相色谱仪

JJF 1993-2-2022 天然气能量计量技术规范

GB/T 11060.10-2021 天然气含硫化合物的测定第 10 部分：用气相色谱法测定硫化物

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 13610-2020 天然气的组成分析 气相色谱法

SY/T 6899-2022 天然气水露点的测定电容法

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 术语和计量单位

3.1 术语

3.1.1 管道天然气 pipeline natural gas

经过处理的、通过管道输送的天然气，包括长输管道天然气和城镇管道天然气。

3.1.2 天然气质量参数 natural gas quality parameters

用来衡量天然气属性的指标，一般包括组分含量、高位发热量、总硫含量、硫化氢含量和水露点等。

3.1.3 压缩因子 compression factor

在规定的压力和温度条件下，给定质量的气体的真实体积除以在相同条件下按理想气体定律计算出的该气体的体积。

[GB/T 11062-2020, 3.10]

3.1.4 干基 dry basis

含水蒸气摩尔分数不大于 0.00005 的天然气，在进行天然气发热量计算时，水的含量设定为零。

[GB/T 18603-2014, 3.14]

3.1.5 燃烧参比条件 combustion reference conditions

天然气燃烧时规定的温度 t_1 、压力 p_1 和含水状态。

注：本规范使用的燃烧参比条件为 20°C，101.325kPa，干基。

[JJF 1993-2022, 3.1.4]

3.1.6 计量参比条件 metering reference conditions

燃料贸易交接计量时，规定的气体温度 t_2 和压力 p_2 。

注：本规范使用的计量参比条件为 20°C，101.325 kPa。

[JJF 1993-2022, 3.1.5, 有修改]

3.1.7 高位发热量 calorific value, H

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：本规范中指高位体积发热量。

[GB/T 1993-2022, 3.1.6, 有修改]

3.1.8 总硫 total sulfur

天然气中检测出的硫总量。

[GB/T 20604-2006, 2.5.3.3.17]

3.1.9 水露点 water dew point

在规定压力下，高于此温度时无冷凝水出现。

注：在上述露点温度下，当压力低于规定压力时无冷凝现象。

[GB/T 20604-2006, 2.6.5.1.1]

3.1.10 有证气体标准物质 gas reference material

附有资质的机构发布的证书，提供使用有效程序获得的具有不确定度和溯源性的一个或多个特性量值的气体标准物质。

[JJF 1001, 8.15, 有修改]

3.2 计量单位

计量单位见表 1。

表1 计量单位

序号	参数名称	计量单位名称	计量单位符号
1	高位发热量	兆焦每立方米	MJ/m ³
2	组分含量	摩尔每摩尔或百分比	mol/mol 或%
3	总硫或硫化氢含量	摩尔每摩尔或毫克每立方米	mol/mol 或 mg/m ³
4	水露点	摄氏度	°C

4 计量技术要求

管道天然气质量参数计量技术要求见表2。

表2 管道天然气质量参数计量技术要求

计量项目	天然气质量参数计量技术要求		
	长输管道	城镇管道	
		一类	二类
高位发热量/(MJ/m ³)	≥34.0	≥34.0	≥31.4
二氧化碳摩尔分数/%	≤3.0	≤3.0	≤4.0
一氧化碳摩尔分数/%	≤0.1	—	
氢气摩尔分数/%	≤3.0	—	
氧气摩尔分数/%	≤0.1	—	
总硫含量(以硫计)/(mg/m ³)	≤20	≤20	≤100
硫化氢含量/(mg/m ³)	≤6	≤6	≤20
水露点/°C	应比输送条件下最低环境温度低 5 °C		—

注：计量参比条件为 101.325kPa, 20°C。

5 计量条件

5.1 环境条件

- 5.1.1 环境温度：（15~35）°C；
- 5.1.2 相对湿度：20%~85%；
- 5.1.3 大气压力：（86~106）kPa；
- 5.1.4 无明显的机械振动、无较强的电磁干扰；
- 5.1.5 环境条件应该保证通风良好。

5.2 参比条件

本规范采用的计量参比条件为：20°C，101.325 kPa，干基。

5.3 测量标准及配套设备

测量标准及配套设备见表 3 所示。

表 3 测量标准及配套设备

序号	测量标准或 配套设备名称	测量范围	技术要求	用途
1	气相色谱仪 (配备用于测定组分的 检测器)	(0~100)% (mol/mol)	定性重复性≤1% 定量重复性≤3%	测量 组分 含量
2	甲烷中乙烷、丙烷、异丁烷、 正丁烷等气体标准物质	/	组分摩尔含量 不确定度: $U_i \leq 2\%$, $k=2$	
3	气相色谱仪 (配备用于测定硫化化合物 的检测器)	(0~100)% (mol/mol)	定性重复性≤1% 定量重复性≤3%	测量总硫和 硫化氢含量
4	氮中硫化物气体标准物质	/	组分摩尔含量 不确定度: $U \leq 2\%$, $k=2$	
5	露点仪	(-70~10)°C	最大允许误差: $\pm 2^\circ\text{C}$ 分辨力: 0.1°C	测量水露点
6	温湿度表	(0~50)°C 10%~90%	温度分度值 $\leq 1^\circ\text{C}$ 湿度 MPE: $\pm 10\%$	测量环境 温湿度
7	大气压力计	(80~106) kPa	MPE: $\pm 2.5 \text{ hPa}$	测量环境 大气压力

6 计量项目

天然气质量参数计量项目见表 4。

表 4 天然气质量参数计量项目

计量项目	长输管道天然气	城镇管道天然气
组分含量	+	+
高位发热量	+	+
总硫含量(以硫计)	+	+
硫化氢含量	+	+
水露点	+	—

注: 与高位发热量相关的组分含量均应计量, 检测报告中提供具有计量技术要求的组分含量计量结果, 未规定计量技术要求的其他组分可根据委托要求提供计量结果。

7 计量方法

7.1 组分含量

依据 GB/T 13610, 使用气相色谱仪测量天然气样品的组分。气相色谱仪一般由载气、色谱柱、测定相应组分的检测器和记录仪等组成, 如图 1 所示。将天然气样品和已知组成的标准混合气, 在同样的操作条件下, 利用色谱柱先将混合气体分离, 然后依次导入检测器, 以得到各组分的检测信号。按照导入检测器的先后次序, 经过对比, 可以区别出具体组分, 根据峰高度或峰面积计算出各组分含量。每个组分重复计量 2 次, 以 2 次算数平均值作为计量结果。

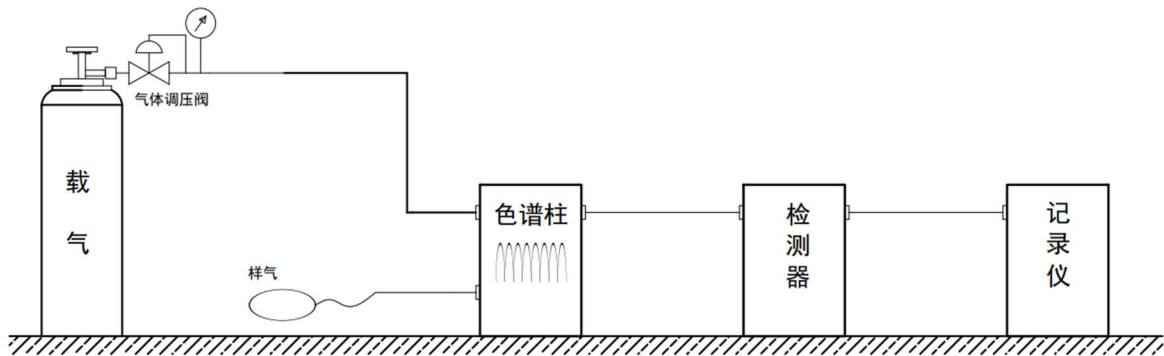


图 1 组分含量计量示意图

7.2 高位发热量

本规范中高位发热量采用间接测定法获得。间接测定法是指通过测量天然气各组分含量, 乘以所对应纯气体的高位发热量, 将各项加和, 同时考虑天然气的可压缩性, 计算得到高位发热量。

根据天然气组分含量的测定结果, 依据 GB/T 11062 可计算得到计量参比条件下天然气的体积发热量。

通过色谱仪测定得到被测天然气样品的各组分含量, 根据公式 (1) 计算天然气真实气体体积发热量:

$$(H_v)_G(t_1; t_2; p_2) = \frac{(H_c)_G^0(t_1)}{V} \quad (1)$$

式中:

$(H_v)_G(t_1; t_2; p_2)$ ——以体积为基准的真实气体的高位发热量, MJ/m^3 ;

$(H_c)_G^0(t_1)$ ——天然气混合物的理想气体总摩尔发热量，MJ/mol，按照公式（2）计算；

V ——混合气体的真实气体摩尔体积 m^3/mol ，按照公式（3）计算；

t_1 ——燃烧参比温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

t_2 ——计量参比温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

p_2 ——计量参比压力，Pa。

$$(H_c)_G^0(t_1) = \sum_{j=1}^N x_j \cdot [(H_c)_G^0]_j(t_1) \quad (2)$$

式中：

x_j ——天然气混合物中组分 j 的摩尔分数；

$[(H_c)_G^0]_j(t_1)$ —— j 组分的总的理想摩尔发热量， MJ/m^3 。

$$V = Z(t_2, p_2) \cdot R \cdot T_2 / p_2 \quad (3)$$

式中：

$Z(t_2, p_2)$ ——计量参比条件下的压缩因子，参照公式（4）计算；

R ——摩尔气体常数，取自 CODATA(国际科技数据委员会)的推荐，取值为 $8.3144621 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ；

T_2 ——绝对温度，当计量参比温度为 20°C 时，取值为 293.15 K 。

$$Z(t_2, p_2) = 1 - \left(\frac{p_2}{p_0} \right) \times \left[\sum_{j=1}^N x_j \cdot s_j(t_2, p_0) \right]^2 \quad (4)$$

式中：

p_0 ——参比基准压力，这里取值 101.325 kPa ；

$s_j(t_2, p_0)$ ——求和因子，参见 GB/T11062-2020 表 2 所示。

计量参比条件下，天然气中常见组分的摩尔质量、理想体积发热量、理想摩尔发热量、理想质量发热量、压缩因子和求和因子如附录 A 所示。

7.3 总硫含量（以硫计）

天然气中含有硫化氢、基硫、C1~C4 的烷基硫醇和四氢噻吩 (THT) 等含硫化合物，所有含硫化合物（以硫计）加和后得到总硫。

7.3.1 含硫化合物测量

依据 GB/T 11060.10, 如图 1 所示, 用气相色谱仪将天然气样品中所有待测含硫化合物通过色谱柱进行物理分离, 分离后进入测定含硫化合物的检测器, 对硫化合物含量进行测定, 并通过与有证气体标准物质比较而定量。有证气体标准物质和天然气样品在同一测试系统中采用相同的操作条件进行测定。每个组分重复测量 2 次, 以 2 次算数平均值作为测量结果。

7.3.2 总硫含量 (以硫计) 计算

首先计量出被检气体中含硫组分的摩尔含量, 被检气体中含硫组分质量含量依据公式 (5) 计算。

$$m_i = \frac{p \times M_i \times V_{\text{cyl}}}{R \times T} \times x_i \quad (5)$$

式中:

m_i ——第 i 种硫化物质量, mg;

p ——测定样气组分质量浓度时, 纯理论性地规定的压力, 101.325 kPa;

M_i ——第 i 种硫化物摩尔质量, g/mol;

V_{cyl} ——检测用气体体积, m^3 ;

x_i ——检测到的第 i 种硫化物含量 (摩尔含量), mol/mol;

R ——摩尔气体常数, $R = 8.3144621 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

T ——测定样气组分质量浓度时, 纯理论性地规定的温度, 293.15 K。

被检气体总硫含量 (以硫计) 计算见公式 (6) 所示:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{V_{\text{cyl}}} \quad (6)$$

式中:

a ——总硫含量 (质量), mg/m^3 。

7.4 硫化氢

硫化氢含量测量与计算参考 7.3, 用气相色谱仪将天然气样品中硫化氢通过色谱柱进行物理分离, 分离后进入测定硫化氢的检测器, 对硫化氢含量进行测定, 并通过与有证气体标准物质比较而定量。有证气体标准物质和天然气样品在同一测试系统中采用相

同的操作条件进行测定。每个组分重复测量 2 次，以 2 次算数平均值作为测量结果。质量浓度计算参照公式(5)和(6)。

7.5 水露点

依据 SY/T 6899-2022，如图 2 所示，气样以稳定的流量通过测定室中的多孔性氧化铝吸湿层时，吸湿层吸收水分子后，基于水分子的导电性，导致电容值发生变化，在一定范围内，电容值的变化与水含量呈一定的对应关系，测定其电容值即可获得气样中的水含量，再通过露点仪中安装的软件将水含量换算为大气压下的水露点。每次重复测量 2 次，以 2 次算数平均值作为测量结果。

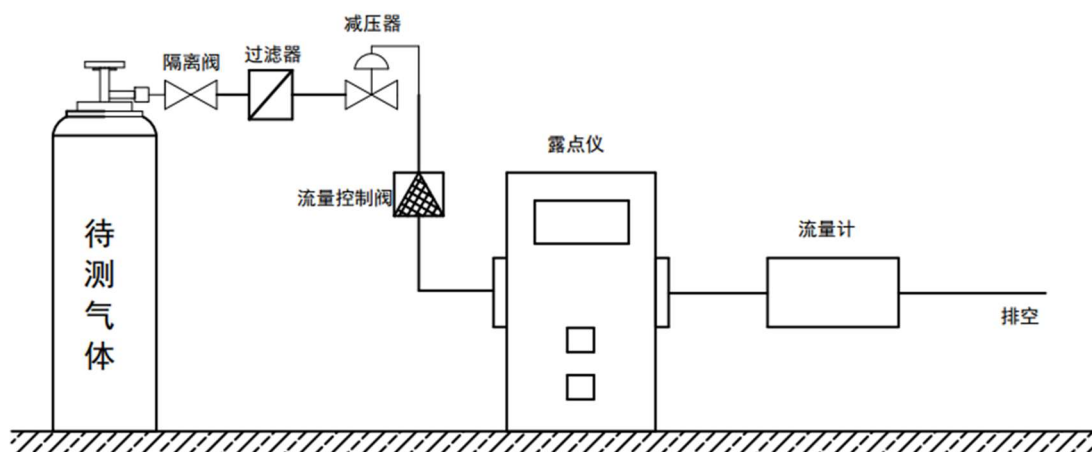


图 2 水露点检测示意图

8 计量结果的表达与报告

天然气质量参数计量结果为各参数量值及其测量不确定度。

测量结果不确定度评定示例见附录 B、附录 C、附录 D 和附录 E。

按照本规范出具检测报告，参考格式见附录 F。

附录 A

天然气中常见组分的摩尔质量及物性参数

计量参比条件（20℃、101.325kPa）下天然气中常见组分的摩尔质量及物性参数见表 A.1。

表 A.1 计量参比条件 (20℃、101.325kPa) 下天然气中常见组分的摩尔质量及物性参数

序号	组分 化学式	英文名称	中文名称	摩尔质量 M_i kg/kmol	理想摩尔发热量 \bar{H}_i^0 MJ/kmol	求和因子 S_i
1	CH ₄	Methane	甲烷	16.042460	891.050000	0.043170
2	C ₂ H ₆	Ethane	乙烷	30.069040	1561.420000	0.089500
3	C ₃ H ₈	Propane	丙烷	44.095620	2220.130000	0.130800
4	n-C ₄ H ₁₀	Butane	丁烷、正丁烷	58.122200	2878.580000	0.178500
5	i-C ₄ H ₁₀	Isobutane	2-甲基丙烷、异丁烷	58.122200	2869.390000	0.167300
6	n-C ₅ H ₁₂	n-Pentane	戊烷、正戊烷	72.148780	3537.190000	0.229500
7	i-C ₅ H ₁₂	2-Methylbutane、 Isopentane	2-甲基丁烷、 异戊烷	72.148780	3530.250000	0.218900
8	Neo-C ₅ H ₁₂	2,2-Dimethylpropane、 Neopentane	2,2-二甲基丙烷、 新戊烷	72.148780	3516.020000	0.197900
9	C ₆ H ₁₄	Hexane、n-Hexane	己烷、正己烷	86.175360	4196.600000	0.290700
10	N ₂	Nitrogen	氮气	28.013400	0.000000	0.015600
11	He	Helium	氦气	4.002602	0.000000	-0.010000
12	CO ₂	Carbon Dioxide	二氧化碳	44.009500	0.000000	0.073000
13	H ₂	Hydrogen	氢气	2.015880	285.990000	-0.010000
14	H ₂ S	Hydrogen sulfide	硫化氢	34.080880	562.190000	0.089800
15	H ₂ O	Water	水	18.015280	44.222000	0.241900

附录 B

天然气高位发热量计算及不确定度评定示例

B.1 概述

天然气组分采用色谱仪通过间接测定方法测量得到。天然气高位发热量及不确定度采用 JJF(津) 3036-2024《天然气质量参数计量技术规范》和 GB/T11062 提供的方法进行计算和评定。高位发热量的不确定度主要来源包括：色谱仪配套有证气体标准物质的不确定度、测量重复性和测量方法引入的不确定度。

B.2 天然气体积发热量的计算

本计算示例依据一个长输管道天然气样品的检测数据。物性计算时采用的燃烧参比条件为 20℃、101.325kPa；计量参比条件为 20℃、101.325kPa。

检测环境温度：22℃；相对湿度：65%；大气压：101.3kPa。

B.2.1 被测样品的组分分析

由天然气样品的摩尔组成检测报告，得到下列有关经归一化处理的组成部分及其不确定度的信息，天然气各组分求和因子 $s_j(t_2, p_2)$ 见表 B.1。

表 B.1 被测样气组分和求和因子

组分名称	x_i	s_i	$x_i \times s_i$
甲烷	0.9567998	0.043170	0.0413050
乙烷	0.0154000	0.089500	0.0013783
丙烷	0.0025000	0.130800	0.0003270
异丁烷	0.0004120	0.167300	0.0000689
正丁烷	0.0004380	0.178500	0.0000782
异戊烷	0.0001690	0.218900	0.0000370
正戊烷	0.0000912	0.229500	0.0000209
己烷及以上	0.0002280	0.290700	0.0000663
氮气	0.0111620	0.015600	0.0001741
二氧化碳	0.0128000	0.073000	0.0009344
总计	1.000000	—	0.044390189

$p_2=101.325$ kPa, $p_0=101.325$ kPa 由公式 (4) 求得压缩因子为 $Z=0.998029511$ 。

气体常数 $R = 8.3144621 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $T_2=293.15$ K 由公式 (3) 求得摩尔体积 $V=0.02400771503 \text{ m}^3/\text{mol}$ 。

高位摩尔发热量的计算数据见表 B.2 所示:

表 B.2 高位摩尔发热量计算数据

组分名称	x_i	$((H_c)_G)_i$	$x_i * ((H_c)_G)_i$
甲烷	0.9567998	891.05	852.55646179
乙烷	0.0154000	1561.42	24.04586800
丙烷	0.0025000	2220.13	5.55032500
异丁烷	0.0004120	2869.39	1.18218868
正丁烷	0.0004380	2878.58	1.26081804
异戊烷	0.0001690	3530.25	0.59661225
正戊烷	0.0000912	3537.19	0.32259173
己烷及以上	0.0002280	4196.6	0.95682480
氮气	0.0111620	0	0.00000000
二氧化碳	0.0128000	0	0.00000000
总计	1.000000	—	886.47169029

由公式 (2) 求得的高位摩尔发热量 $(H_c)_G=886.47169029$ kJ/mol。

由公式 (1) 求得 $(H_v)_G=36.92445071$ MJ/m³。

B.3 天然气高位发热量的不确定度评定

天然气高位发热量不确定度主要来源包括: 色谱仪检测配套用有证气体标准物质的不确定度、色谱仪检测给出天然气各组分后计算发热量时的不确定度和测量重复性。其中有证气体标准物质作为气相色谱仪判断样气含量的参考标准, 其自身不确定度会影响组分含量检测结果的总体不确定度, 另外气相色谱仪的重复性也是组分检测结果不确定度的一个来源。用气相色谱仪检测样品气体组分含量时, 其换算模型如式 (B.1) 所示:

$$V_{ci} = a \cdot V_{bi} \quad (\text{B.1})$$

式中:

V_{ci} —— 色谱仪检测样气中第 i 种组分的含量, %;

a ——色谱仪检测样气时通过标气之后换算出的比例系数；

V_{bi} ——色谱仪检测有证气体标准物质时由证书给出的第 i 种组分含量，%。

其中比例系数 a 的数据跟气相色谱仪的定量重复性直接相关，因此用气相色谱仪检测样气各种组分含量时，其检测结果的不确定度如公式 (B.2) 所示：

$$u_{r,c}(V_i) = \sqrt{u_{r,b}(V_i)^2 + u_{r,s_i}^2} \quad (\text{B.2})$$

式中：

$u_{r,c}(V_i)$ ——色谱仪检测样气种第 i 种组分含量的不确定度，%；

$u_{r,b}(V_i)$ ——有证气体标准物质种第 i 种组分含量的不确定度，%；

u_{r,s_i} ——色谱仪重复性引入的第 i 种气体组分含量的不确定度，%。

B.3.1 气体标准物质各组分含量的不确定度评定

色谱仪在检测天然气样气时用到的有证气体标准物质证书编号 NIM-RM9240，瓶号 L218601164，各组分信息如表 B.3 所示：

表 B.3 气体标准物质证书信息

组分名称	摩尔含量%(mol/mol)	相对扩展不确定度% ($U_r, k=2$)
甲烷	平衡气	—
乙烷	3.11	1
丙烷	0.473	1
异丁烷	523×10^{-4}	1
正丁烷	524×10^{-4}	1
新戊烷	520×10^{-4}	2
异戊烷	512×10^{-4}	2
正戊烷	515×10^{-4}	2
正己烷	514×10^{-4}	2
二氧化碳	0.975	1
氮气	1.04	1
氦气	944×10^{-4}	1
氢气	988×10^{-4}	1
氩气	984×10^{-4}	2

气体标准物质中甲烷含量 x_1 由气体总含量 (100%) 扣除全部少量组分含量后得到, 如式 (B.3)。

$$x_1 = 100\% - \sum_{j=2}^N x_j \quad (\text{B.3})$$

以式 (B.3) 为测量模型, 对气体标准物质中甲烷含量的标准不确定度 $u_2(x_1)$ 进行评定。根据不确定度传播定律, $u_2(x_1)$ 可由各少量组分含量的标准不确定度 $u_2(x_j)$ 分量合成得到, 即式 (B.4)。

$$u_2(x_1) = \sqrt{\sum_{j=2}^N u_2(x_j)^2} \quad (\text{B.4})$$

式中:

$u_2(x_1)$ ——甲烷组分含量的标准不确定度, % ;

$u_2(x_j)$ ——天然气中除甲烷外第 j 组分含量的标准不确定度, % 。

基于标准物质中甲烷含量的标准不确定度及甲烷含量可计算得到其相对标准不确定度, 即 $u_{r,2}(x_1)=0.019\%$ 。由此得到各组分对应的标准不确定度数据见表 B.4:

表 B.4 气体标准物质各组分标准不确定度计算

组分名称	摩尔分数% (mol/mol)	相对扩展不确定度% ($U_r, k=2$)	相对标准不确定度% (u_r)	标准不确定度 $u(x_i)$
甲烷	92.914	—	0.019	0.000173617
乙烷	3.11	1	0.5	0.0001555
丙烷	0.473	1	0.5	0.0000237
异丁烷	523×10^{-4}	1	0.5	0.0000026
正丁烷	524×10^{-4}	1	0.5	0.0000026
新戊烷	520×10^{-4}	2	1	0.0000052
异戊烷	512×10^{-4}	2	1	0.0000051
正戊烷	515×10^{-4}	2	1	0.0000052
正己烷	514×10^{-4}	2	1	0.0000051
二氧化碳	0.975	1	0.5	0.0000488
氮气	1.04	1	0.5	0.0000520
氦气	944×10^{-4}	1	0.5	0.0000047
氢气	988×10^{-4}	1	0.5	0.0000049
氙气	984×10^{-4}	2	0.5	0.0000098

B.3.2 测量重复性引入的不同组分含量不确定度评定

天然气中除甲烷外少量组分含量测量结果的重复性基于气相色谱检定规程相关规定，其定量重复性不超过 3%，考虑其为均匀分布，则：

$$u_{r,1}(x_j) = \frac{3.0\%}{\sqrt{3}} = 1.732\% \quad (\text{B.5})$$

式中：

x_j ——天然气中除甲烷外第 j 组分含量， $j=2\sim 11$ ，%。

甲烷含量测量结果的重复性优于少量组分含量，其相对标准偏差不超过 0.30%，考虑其为均匀分布，则：

$$u_{r,1}(x_1) = \frac{0.3\%}{\sqrt{3}} = 0.17\% \quad (\text{B.6})$$

式中：

x_1 ——甲烷组分含量，%。

B.3.3 检测样气气体各组分含量的不确定度评定

色谱仪在检测天然气样气时检测出的各组分含量信息如表 B.5 所示：

表 B.5 色谱仪检测被测样气组分含量数据表

组分名称	摩尔分数%(mol/mol)	组分名称	摩尔分数%(mol/mol)
甲烷	0.9567998	异戊烷	0.0001690
乙烷	0.0154000	正戊烷	0.0000912
丙烷	0.0025000	己烷及以上	0.0002280
异丁烷	0.0004120	氮气	0.0111620
正丁烷	0.0004380	二氧化碳	0.0128000

按照公式 (B.2) 及以上数据，检测出的各种组分对应的不确定度计算结果见表 B.6 所示：

表 B.6 被测样气各组分不确定度计算表

组分名称	摩尔分数% (mol/mol)	有证气体标准物质 组分不确定度 $u_{r,b}(V_i)$ (%)	色谱仪重复性引入的组 分不确定度 u_{r,s_i} (%)	样气各组分含量的不 确定度 $u_{r,c}(V_i)$ (%)
甲烷	0.9567998	0.019	0.17	0.171058470
乙烷	0.0154000	0.5	1.732	1.802726823
丙烷	0.0025000	0.5	1.732	1.802726823

表 B. 6 (续)

组分名称	摩尔分数% (mol/mol)	有证气体标准物质 组分不确定度 $u_{r,b}(V_i)$ (%)	色谱仪重复性引入的组 分不确定度 u_{r,s_i} (%)	样气各组分含量的不 确定度 $u_{r,c}(V_i)$ (%)
异丁烷	0.0004120	0.5	1.732	1.802726823
正丁烷	0.0004380	0.5	1.732	1.802726823
异戊烷	0.0001690	1	1.732	1.999956000
正戊烷	0.0000912	1	1.732	1.999956000
己烷及以	0.0002280	1	1.732	1.999956000
氮气	0.0111620	0.5	1.732	1.802726823
二氧化碳	0.0128000	0.5	1.732	1.802726823

B. 3.4 检测样气高位发热量不确定度评定

高位发热量不确定度评定参照 GB/T11062 附录 B, 计算公式为 B. 7 所示:

$$\begin{aligned} \left(\frac{u((H_v)_G)}{(H_v)_G}\right)^2 = & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{[(H_c)_G^0]_i}{(H_c)_G} + \frac{2 \cdot \frac{p_2}{p_0} \cdot s_i \cdot s}{Z} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot \left(\frac{[(H_c)_G^0]_j}{(H_c)_G} + \frac{2 \cdot \frac{p_2}{p_0} \cdot s_j \cdot s}{Z} \right) \cdot u(x_j) \\ & + \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2([(H_c)_G^0]_i)}{(H_c)_G^2} + \frac{4 \cdot \left(\frac{p_2}{p_0}\right)^2 \cdot s^2 \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2 \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

式中:

$$s = \left((1 - Z) \times \frac{p_0}{p_2} \right)^{1/2}$$

将上述数据代入计算后得到 $s = 0.04439$ 。根据 GB/T11062 附录 A 得到 $\frac{u(R)}{R} = 9.0204 \times$

10^{-7} , 其他数据根据上述计算过程见表 B. 7~表 B. 9 所示:

表 B. 7 被测样气测量不确定度计算过程 1

组分名称	$\frac{[(H_c)_G^0]_i}{(H_c)_G}$	$\frac{2s_i \cdot s}{Z}$	$\frac{[(H_c)_G^0]_i}{(H_c)_G} + \frac{2s_i \cdot s}{Z}$	$u(x_i)$	$\left\{ \frac{[(H_c)_G^0]_i}{(H_c)_G} + \frac{2s_i \cdot s}{Z} \right\} \cdot u(x_i)$	{第6列的值} ² × 10 ⁸
甲烷	1.005164643	0.003840216	1.009004859	0.00163 6687	0.001651425	272.720529295
乙烷	1.761387326	0.007961532	1.769348858	0.00027 7620	0.000491207	24.128383301
丙烷	2.504456740	0.011635401	2.516092141	0.00004 5068	0.000113396	1.285857794
异丁烷	3.236865916	0.014882283	3.251748199	0.00000 7427	0.000024151	0.058329478

表 B.7 (续)

组分名称	$\frac{[(H_c)_G]_i}{(H_c)_G}$	$\frac{2s_i \cdot s}{Z}$	$\frac{[(H_c)_G]_j + \frac{2s_j \cdot s}{Z}}{(H_c)_G}$	$u(x_i)$	$\left\{ \frac{[(H_c)_G]_i + \frac{2s_i \cdot s}{Z}}{(H_c)_G} \right\} \cdot u(x_i)$	$\{\text{第6列的值}\}^2 \times 10^8$
正丁烷	3.247232858	0.015878586	3.263111444	0.000007896	0.000025765	0.066385293
异戊烷	3.982360676	0.019472395	4.001833071	0.000003380	0.000013526	0.018294992
正戊烷	3.990189465	0.020415325	4.010604790	0.000001824	0.000007315	0.005351189
己烷	4.734048527	0.025859412	4.759907939	0.000004560	0.000021705	0.047109412
氮气	0.000000000	0.001387708	0.001387708	0.000201220	0.000000279	0.000007797
二氧化碳	0.000000000	0.006493764	0.006493764	0.000230749	0.000001498	0.000224529
总计	—	—	—	—	—	298.3304731

注：假设的相关矩阵 $r(x_i, x_j)$ 与 GB/T11062 一致。

表 B.8 被测样气测量不确定度计算过程 2

组分名称	x_i	x_i^2	$u((H_c)_G)_i$	$u^2((H_c)_G)_i$	$x_i^2 \cdot u^2((H_c)_G)_i$	$\frac{x_i^2 \cdot u^2((H_c)_G)_i}{(H_c)_G^2} \times 10^8$
甲烷	0.9567998	0.915465857	0.19	0.0361	0.033048317	4.205519121
乙烷	0.0154000	0.000237160	0.51	0.2601	0.000061685	0.007849682
丙烷	0.0025000	0.000006250	0.51	0.2601	0.000001626	0.000206867
异丁烷	0.0004120	0.000000170	0.72	0.5184	0.000000088	0.000011198
正丁烷	0.0004380	0.000000192	0.72	0.5184	0.000000099	0.000012656
异戊烷	0.0001690	0.000000029	0.23	0.0529	0.000000002	0.000000192
正戊烷	0.0000912	0.000000008	0.23	0.0529	0.000000000	0.000000056
己烷及以上	0.0002280	0.000000052	0.25	0.0625	0.000000003	0.000000413
氮气	0.0111620	0.000124590	0.00	0.0000	0.000000000	0.000000000
二氧化碳	0.0128000	0.000163840	0.00	0.0000	0.000000000	0.000000000
总计	1.000000	—	—	—	0.033111821	4.213600185

注： $u((H_c)_G)_i$ 见 GB/T11062 表 3。

表 B.9 被测气体不确定度计算过程 3

组分名称	x_i	$u(s_i)$	$x_i^2 \cdot u^2(s_i) \times 10^8$	$4s^2 \cdot x_i^2 \cdot \frac{u^2(s_i)}{Z^2} \times 10^8$
甲烷	0.9567998	0.0005	22.886646432	0.181462126
乙烷	0.0154000	0.0011	0.028696360	0.000227526
丙烷	0.0025000	0.0016	0.001600000	0.000012686
异丁烷	0.0004120	0.0031	0.000163124	0.000001293
正丁烷	0.0004380	0.0039	0.000291795	0.000002314
异戊烷	0.0001690	0.0088	0.000221176	0.000001754
正戊烷	0.0000912	0.0107	0.000095226	0.000000755
己烷及以上	0.0002280	0.0271	0.003817757	0.000030270
氮气	0.0111620	0.001	0.012459024	0.000098784
二氧化碳	0.0128000	0.002	0.065536000	0.000519617
总计	1.000000	—	—	0.182357125

注： $u(s_i)$ 见 GB/T11062 表 2。

$$\text{又 } \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2 = 0.000\ 081368 \times 10^{-8}$$

由以上数据求得 $\left(\frac{u((H_v)_G)}{(H_v)_G}\right)^2$

$$= [298.3304731 + 4.213600185 + 0.182357125 + 0.000\ 081368] \times 10^{-8}$$

$$= 3.02727 \times 10^{-6}$$

$$u((H_v)_G) = [3.02727 \times 10^{-6} \times 36.924]^{1/2} = 0.06424 \text{ MJ/m}^3$$

$$\text{即 } u_{r,b}((H_v)_G) = (0.06424 \text{ MJ/m}^3) / (36.924 \text{ MJ/m}^3) \times 100\% = 0.174\%$$

B.3.5 实际体积发热量的结果表达

综上所述，本次检测样气的高位发热量 $(H_v)_G = 36.92 \text{ MJ/m}^3$ ， $U_r((H_v)_G) = 0.35\%$ ， $k=2$ 。

附录 C

天然气总硫含量（以硫计）测量不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 测量依据：JJF(津)3036-2024《天然气质量参数计量技术规范》和 GB/T 11060.10《天然气 含硫化合物的测定 第 10 部分：气相色谱法》

C.1.2 测量环境条件

温度：27.1℃，相对湿度：34.5%，压力：100.9kPa。

C.2 不确定度来源

天然气总硫含量不确定度主要来源包括：有证气体标准物质引入的不确定度，检测计算总硫时引入的不确定度和色谱仪测量重复性引入的不确定度，计算如式(C.1)所示：

$$u_r(a) = \sqrt{u_{r,b}(a)^2 + u_{r,c}(a)^2 + u_{r,s}(a)^2} \quad (\text{C.1})$$

式中：

$u_{r,b}(a)$ ——有证气体标准物质的相对标准不确定度，%，由有证气体标准物质证书给出；

$u_{r,c}(a)$ ——检测计算总硫时引入的相对标准不确定度，%；

$u_{r,s}(a)$ ——色谱仪测量重复性引入的相对标准不确定度，%。

C.2.1 有证气体标准物质的相对标准不确定度

有证气体标准物质的证书内容见表 C.1 所示：

表 C.1 有证气体标准物质证书数据

组分名称	标准值 (mol/mol)	相对扩展不确定度 ($k=2$)
氮中硫化氢	29.99×10^{-6}	2%
氮中羰基硫	40.04×10^{-6}	2%

总硫计算依据公式 (5)，因此有证气体标准物质引入的相对不确定度为：

$$u_{r,b}(a) = \sqrt{u_r(a_1)^2 + u_r(a_2)^2} \quad (\text{C.2})$$

式中：

$u_r(a_1)$ ——有证气体标准物质中硫化氢的相对标准不确定度，%；

$u_r(a_2)$ ——有证气体标准物质中羰基硫的相对标准不确定度，%。

将表 1 数据代入公式 (C.2)，得到 $u_{r,b}(a) = \sqrt{1\%^2 + 1\%^2} = 1.4\%$ 。

C.2.2 总硫重复性检测计算及对应的相对标准不确定度

用气相色谱仪检测样气后，检测结果见表 C.2 所示：

表 C.2 被测样气检测数据

序号	成分	摩尔含量(mol/mol)
1	H ₂ S	0.325×10^{-6}
2	COS	0.659×10^{-6}

依据上表检测数据，将摩尔含量数据依据公式 (5) 和 (6) 转换为质量浓度。计算数据见表 C.3 所示：

表 C.3 被测样气第一次检测数据换算

序号	成分	摩尔含量(mol/mol)	总硫质量含量(mg/m ³)
1	H ₂ S	0.325×10^{-6}	2.106×10^{-6}
2	COS	0.659×10^{-6}	

由上表得本次检测总硫含量 $a_1 = 2.106 \times 10^{-6} \text{mg/m}^3$ 。

同样方式，第二次检测数据见下表所示：

表 C.4 被测样气第二次检测数据换算

序号	成分	摩尔含量(mol/mol)	总硫质量含量(mg/m ³)
1	H ₂ S	0.332×10^{-6}	2.144×10^{-6}
2	COS	0.670×10^{-6}	

由上表得本次检测总硫含量 $a_2 = 2.144 \times 10^{-6} \text{mg/m}^3$ 。

根据公式 (6)，同时考虑每个组分重复测量 2 次，所以，色谱仪检测计算总硫时不确定度来源有：色谱仪配套压力和温度传感器准确性引入的不确定度、相对分子质量引入的不确定度、摩尔气体常数引入的不确定度和测量重复性引入的不确定度。经评估，色谱仪配套压力和温度传感器的准确度引入的不确定度、相对分子质量引入的不确定度

和摩尔气体常数引入的不确定度相对较小可以忽略。因此不确定度检测计算总硫引入得
不确定度依据公式 (C.3) :

$$u_c(\bar{a}) = \frac{a_{\max} - a_{\min}}{C \times \sqrt{2}} \quad (\text{C.3})$$

式中:

$u_c(\bar{a})$ ——检测计算总硫引入的标准不确定度, mg/m^3 ;

a_{\max} ——检测计算总硫得到的最大值, mg/m^3 ;

a_{\min} ——检测计算总硫得到的最小值, mg/m^3 ;

C ——极差系数, 1.13, 由 JJF 1059.1-2012 表 1 给出。

根据上述数据计算得到总硫含量 $\bar{a} = 2.125 \times 10^{-6} \text{mg}/\text{m}^3$, 根据公式 (C.3) 得 $u_c(\bar{a}) = 0.0238 \times 10^{-6} \text{mg}/\text{m}^3$, 又依据公式 (C.4) 可得, $u_{r,c}(\bar{a}) = 1.119\%$ 。

$$u_{r,c}(\bar{a}) = \frac{u_c(\bar{a})}{\bar{a}} \times 100\% \quad (\text{C.4})$$

C.2.3 色谱仪测量重复性引入的不确定度评定

根据气相色谱检定规程 (具体) 相关规定, 其相对标准偏差不超过 3%, 考虑其为均匀分布, 则:

$$u_{r,s}(a) = \frac{3.0\%}{\sqrt{3}} = 1.732\% \quad (\text{C.5})$$

C.3 总硫检测结果的不确定度

将以上数据代入公式 (C.1), 得 $u_r(a) = \sqrt{1.4\%^2 + 1.119\%^2 + 1.732\%^2} = 2.500\%$ 。

C.4 检测结果的表达

本次检测总硫含量 $a = 2.12 \times 10^{-6} \text{mg}/\text{m}^3$, $U_r(a) = 5.00\%$, $k = 2$ 。

附录 D

硫化氢含量测量不确定度评定示例

D.1 概述

D.1.1 测量原理

硫化氢含量采用色谱仪通过直接测定方法测量得到。采用 JJF(津) 3036-2024《天然气质量参数计量技术规范》和 GB/T11060.10 提供的方法进行测量。所有待测组分通过色谱柱进行物理分离,分离后进入检测器对硫化合物含量进行测定,并通过与有证气体标准物质或参比气体比较而定量。有证气体标准物质和天然气样品在同一测试系统中采用相同的操作条件进行测定。

D.1.2 测量环境条件

温度: 27.1°C, 相对湿度: 34.5%, 大气压力: 100.9kPa。

D.2 硫化氢含量测量不确定度评定

本计算示例依据一个长输管道天然气样品的检测数据。硫化氢含量不确定度($u_r(s)$)主要来源包括:色谱仪检测配套用有证气体标准物质的不确定度、检测计算的不确定度和色谱仪测量重复性引入的不确定度。如式(D.1)所示:

$$u_r(s) = \sqrt{u_{r,b}(s)^2 + u_{r,c}(s)^2 + u_{r,s}(s)^2} \quad (\text{D.1})$$

式中:

$u_{r,b}(s)$ ——检测用有证气体标准物质的相对标准不确定度,%,由有证气体标准物质证书给出;

$u_{r,c}(s)$ ——检测计算硫化氢时的相对标准不确定度,%;

$u_{r,s}(s)$ ——色谱仪测量重复性引入的相对标准不确定度,%。

D.2.1 气体标准物质引入的不确定度评定

有证气体标准物质误差引入的不确定度 $u_{r,b}(s)$ 的评定采用 B 类方法进行评定；检测样气中硫化氢时用到的有证气体标准物质证书编号 GBW(E)084012, 瓶号 L2011302149, 数据信息见表 D.1 所示：

表 D.1 有证气体标准物质证书数据

名称	测量范围	不确定度
氮中硫化氢	$10.1 \times 10^{-6}(\text{mol/mol})$	$U_{\text{rel}}=1.5\% \quad (k=2)$

由上表数据可得：

$$u_{r,b}(s) = \frac{1.5\%}{2} = 0.75\% \quad (\text{D.2})$$

D.2.2 硫化氢重复性检测计算及对应的相对标准不确定度

用气相色谱仪检测样气后，检测结果见附录 C2.2，汇总数据见表 D.2 所示：

表 D.2 被测样气检测数据

检测次数	成分	浓度(mol/mol)	质量浓度(mg/m ³)
1	H ₂ S	0.325×10^{-6}	0.460×10^{-6}
2	H ₂ S	0.332×10^{-6}	0.470×10^{-6}

由上表得本次检测硫化氢含量 $\bar{s} = 0.465 \times 10^{-6} \text{mg/m}^3$ 。

检测硫化氢引入的不确定度依据公式 (D.3)：

$$u_c(\bar{s}) = \frac{s_{\text{max}} - s_{\text{min}}}{C \times \sqrt{2}} \quad (\text{D.3})$$

式中：

$u_c(\bar{s})$ ——检测硫化氢引入的标准不确定度， mg/m^3 ；

s_{max} ——检测硫化氢得到的最大值， mg/m^3 ；

s_{min} ——检测硫化氢得到的最小值， mg/m^3 ；

C ——极差系数，1.13，由 JJF1059.1-2012 表 1 给出。

根据上述数据，依据公式 (D.3) 得到 $u_c(\bar{s}) = 0.00626 \times 10^{-6} \text{mg/m}^3$ ，又依据公式 (D.4)

可得， $u_{r,c}(s) = 1.346\%$ 。

$$u_{r,c}(\bar{s}) = \frac{u_c(\bar{s})}{\bar{s}} \times 100\% \quad (\text{D.4})$$

D.2.3 色谱仪测量重复性引入的不确定度评定

根据气相色谱计量检定规程相关规定，其测量相对标准偏差不超过 3%，考虑其为均匀分布，则：

$$u_{r,s}(s) = \frac{3.0\%}{\sqrt{3}} = 1.732\% \quad (\text{D.5})$$

D.3 合成不确定度

将以上数据代入公式(D.1)，可得：

$$\begin{aligned} u_r(s) &= \sqrt{0.75\%^2 + 1.346\%^2 + 1.732\%^2} \\ &= 2.318\% \end{aligned}$$

D.4 检测结果的表达

本次检测硫化氢含量 $s=0.46 \times 10^{-6} \text{mg/m}^3$ ， $U_r(s)=4.63\%$ ， $k=2$ 。

附录 E

水露点测量不确定度评定示例

E.1 概述

E.1.1 测量原理

水露点检测原理见 7.4 章节所述, 为保证检测结果的准确性, 一般采用重复性测量方式, 对样气进行多次测量, 检测结果为多次测量的算术平均值。

E.1.2 测量环境条件

温度: 27.1℃, 相对湿度: 34.5%, 大气压力: 100.9kPa。

E.2 水露点测量的不确定度评定

测量水露点是在仪器的内部小环境中进行, 外界影响可以忽略, 只与样品的均匀性、测量仪器本身的不确定度有关, 因此, 水露点测量的不确定度可以用测量仪器本身的不确定度和测量结果的重复性合成来表示。如式 (E.1) 所示:

$$u(T_d) = \sqrt{u_b(T_d)^2 + u_s(T_d)^2} \quad (\text{E.1})$$

式中:

$u(T_d)$ ——水露点检测结果的不确定度, °C;

$u_b(T_d)$ ——水露点检测仪器本身误差引入的不确定度, °C, 基于校准证书数据;

$u_s(T_d)$ ——重复性测量引入的不确定度, °C;

E.2.1 水露点检测仪器误差引入的不确定度

检测水露点用到的计量器具校准证书信息见表 E.1 所示:

表 E.1 水露点检测用计量器具校准证书信息

名称	测量范围	不确定度
露点仪	(-85~20) °C	$U=0.4^\circ\text{C}$ ($k=2$)

由上表数据可得:

$$u_b(T_d) = \frac{0.4^\circ\text{C}}{2} = 0.2^\circ\text{C} \quad (\text{E.2})$$

E.2.2 重复性测量引入的不确定度

用露点仪测量天然气的水露点, 共测量 2 次, 测量数据见表 E.2 所示:

表 E.2 水露点检测数据信息

测量次数	1	2
水露点 (°C)	-38.5	-38.2

由上表数据可得检测结果 $T_d = -38.4^\circ\text{C}$ ，重复性引入的不确定度如公式 (E.3) 所示：

$$u_s(T_d) = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{C \times \sqrt{2}} \quad (\text{E.3})$$

式中：

T_{\max} ——检测样气水露点的最大值，°C；

T_{\min} ——检测样气水露点的最小值，°C。

将上表检测数据代入公式 (E.3) 得： $u_s(T_d) = 0.19^\circ\text{C}$ 。

E.3 检测结果的标准不确定度

将以上数据代入公式 (E.1)，可得 $u(T_d) = \sqrt{0.2^2 + 0.19^2} = 0.28^\circ\text{C}$ 。

E.4 检测结果的表达

样气的水露点 $T_d = -38.5^\circ\text{C}$ ， $U = 0.6^\circ\text{C}$ ， $k = 2$ 。

附录 F

检测报告参考格式

检 测 报 告

No: _____号

样 品 名 称: _____

送检/委托单位: _____

检 测 类 别: _____

检测单位（印章）: _____

No: _____ 号

第__页, 共__页

样品名称	(城镇管道/长输管道天然气)	样品等级	
样品种类	(气袋/钢瓶)	样品体积 (L)	
样品自编号		样品状态	
样品取样地点	(由委托单位提供)		
送检单位名称及联系电话			
委托单位名称及联系电话			
样品达到日期			
检测时间			
检测依据			
检测地点			
检测项目			
检测结论	(检测专用章) 签发日期: 年 月 日		
备注			

批准: _____ 审核: _____ 检测: _____

No: _____ 号

第__页, 共__页

样品图片

