

**ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(ЕАСС)**

**EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(EASC)**



**МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ**

**ГОСТ
31369—
202__
(ISO
6976:2016)**

ГАЗ ПРИРОДНЫЙ
**ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ, ПЛОТНОСТИ,
ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ И ЧИСЛА ВОББЕ НА
ОСНОВЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА**

(ISO 6976:2016,

**Natural gas - Calculation of calorific values, mass volume, relative density and
Wobbe indices from the composition,
MOD)**

**Издание официальное
Минск**

**Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации
202__**

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Публичным акционерным обществом «Газпром» и Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева») на основе официального перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4 (номер регистрации 9711/ISO от 25.07.2017)

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 52 «Природный и сжиженные газы»

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от «__» _____ 20__ г. № _____)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Институт стандартизации Молдовы
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Туркмения	TM	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ISO 6976:2016 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава» («Natural gas — Natural gas - Calculation of calorific values, mass volume, relative density and Wobbe indices from the composition, MOD») путем:

- исключения из примечания 1 к разделу 1 неправильных формулировок;
- внесения в раздел 2 ГОСТ 34100.3—2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 «Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения», идентичного документу, указанному в позиции [5] раздела «Библиография»;
- исключения примечания 4 к пункту 3.12, так как указанная единица измерений давления не используется в странах СНГ;

- исключения ссылок на ISO/TR 29922:2017, так как документ является техническим отчетом, содержащим обоснования правильности алгоритмов вычисления физико-химических показателей, изложенных в настоящем стандарте;

- включения дополнительных формул (24) и (25) и сноски, выделенных в тексте курсивом;

- исключения из раздела «Библиография» документов, на которые отсутствуют ссылки в тексте стандарта;

- введения приложений ДА – ДВ, содержащих информацию, необходимую при вычислении физико-химических показателей природного газа.

Сведения о соответствии ссылочных межгосударственных стандартов международным документам, используемым в качестве ссылочных в примененном международном стандарте, приведены в дополнительном приложении ДГ.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 31369—2008

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты».

© ISO, 2012 — Все права сохраняются

© Стандартиформ, оформление, 20__

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории указанных выше государств принадлежит национальным (государственным) органам по стандартизации этих государств

Содержание

1	Область применения
2	Нормативные ссылки
3	Термины и определения
4	Обозначения и единицы.....
4.1	Величины.....
4.2	Подстрочные индексы.....
4.3	Надстрочный индекс.....
5	Принципы
6	Поведение идеального и реального газов.....
6.1	Энтальпия сгорания.....
6.2	Вычисление коэффициента сжимаемости.....
7	Вычисление молярной теплоты сгорания.....
7.1	Высшая теплота сгорания.....
7.2	Низшая теплота сгорания.....
8	Вычисление массовой теплоты сгорания.....
8.1	Высшая теплота сгорания.....
8.2	Низшая теплота сгорания.....
9	Вычисление объемной теплоты сгорания.....
9.1	Высшая теплота сгорания идеального газа.....
9.2	Низшая теплота сгорания идеального газа.....
9.3	Высшая теплота сгорания реального газа.....
9.4	Низшая теплота сгорания реального газа.....
10	Вычисление физико-химических показателей.....
10.1	Относительная плотность идеального газа.....
10.2	Плотность идеального газа.....
10.3	Число Воббе (высшее) идеального газа.....
10.4	Число Воббе (низшее) идеального газа.....
10.5	Относительная плотность реального газа.....
10.6	Плотность реального газа.....
10.7	Число Воббе (высшее) реального газа.....
10.8	Число Воббе (низшее) реального газа.....
11	Вычисление неопределенности.....
11.1	Принципы.....

11.2	Формулы для аналитического метода.....	
11.3	Исходные данные для аналитического метода.....	
11.3.1	1 Компонентный состав и связанные с ним неопределенности	
11.3.2	Исходные данные, не связанные с составом.....	
11.4	Расширенная неопределенность.....	
11.5	Обработка результатов.....	
11.5.1	Общие положения.....	
11.5.2	Аналитический метод.....	
11.5.3	Универсальный метод.....	
11.5.4	Метод для особых случаев.....	
11.6	Применение неопределенности.....	
12	Таблицы данных.....	
Приложение А	(обязательное) Значения вспомогательных констант	
Приложение В	(обязательное) Формулы вычисления неопределенности.....	
Приложение С	(справочное) Коэффициенты пересчета единиц величин.....	
Приложение D	(справочное) Примеры вычислений.....	
Приложение ДА	(справочное) Молярный состав сухого воздуха.....	
Приложение ДБ	(справочное) Стандартные температуры определения физико-химических свойств газа горючего природного, принятые в разных странах [при стандартном давлении 101325 Па (760 мм рт. ст.)].....	
Приложение ДВ	(обязательное) Коэффициенты сжимаемости для компонентов природного газа для различных стандартных условий измерений.....	
Приложение ДГ	(справочное) Сведения о соответствии межгосударственных стандартов международным документам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте.....	
Библиография...		

Введение

Поставка природного газа зарубежному и внутреннему потребителю обычно требует точного определения количества и качества продаваемого газа. В данном документе устанавливаются методы вычисления основных показателей, которые описывают качество газа, а именно высшей и низшей теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе (высшего и низшего). Описанные методы обеспечивают возможность вычисления этих показателей и их неопределенностей для любого природного газа, заменителя природного газа или аналогичного горючего газообразного топлива известного состава при обычно используемых стандартных условиях.

Значения различных показателей, вычисленных в соответствии с данным стандартом, будут отличаться хоть и незначительно от тех, которые вычислены с использованием ГОСТ 31369—2008.

В соответствии с данным контекстом следует учесть, что:

- a) внедрение изменений, описанных в данном стандарте, будет связано с затратами, поскольку потребуются обновление программного обеспечения;
- b) зафиксированное значение теплоты сгорания и, следовательно, заявляемое энергосодержание, вследствие этих изменений тоже изменится незначительно;
- c) могут возникнуть непредвиденные последствия, если изменения стандарта вводятся некритически; например, если внести изменения на вновь вводимых точках трубопровода, и не ввести их на уже существующих, то может возникнуть дорогостоящий дисбаланс учета газа;
- d) в расчете должны быть учтены коммерческие, контрактные, регламентные и правовые обязательства.

По этим причинам и в зависимости от пожеланий пользователей, целесообразно было бы провести предварительную оценку сложностей при внедрении данного стандарта, чтобы согласовать сроки и процедуру его введения в действие.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГАЗ ПРИРОДНЫЙ

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ, ПЛОТНОСТИ, ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ И ЧИСЛА ВОББЕ НА ОСНОВЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА

Natural gas - Calculation of calorific values, mass volume, relative density and Wobbe indices from the composition

Дата введения 20__ – __ – __

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы вычисления высшей теплоты сгорания, низшей теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и Воббе (высшего и низшего) природного газа, заменителей природного газа и другого горючего газообразного топлива, компонентный состав которых в единице молярной доли известен. Методы предусматривают возможность вычисления значений показателей газовой смеси в обычно используемых стандартных условиях измерений.

Сумма значений молярной доли компонентов, по определению, составляет единицу. Руководство по выполнению этого требования с использованием хроматографического метода анализа приведено в ГОСТ 31371.1 и ГОСТ 31371.2.

Для вычисления используют значения различных физических показателей чистых компонентов; эти значения вместе с соответствующими неопределенностями приведены в таблицах, а их источники идентифицированы.

Приведены методы оценки стандартной неопределенности вычисленных физико-химических показателей (ФХП).

Приведены методы вычислений значений ФХП на основе молярной, массовой или объемной доли, распространяющиеся на любой природный газ, заменитель природного газа или другое горючее газообразное топливо, за исключением харак-

теристик, вычисленных на основе объемной доли, когда метод ограничивается рассмотрением газовых смесей, для которых коэффициент сжимаемости при нормальных условиях, менее 0,9.

Примеры вычислений для рекомендованных методов приведены в приложении D.

Примечание 1 – Термины “superior (высший)”, “higher (высшего порядка)”, “upper (верхний)” и “total (полный)” в данном документе являются синонимами “gross (высшая)”; также как, “inferior (низший)” и “lower (низшего порядка)” являются синонимами “net (низшая)”. Термин “heating value (теплотворная способность)” является синонимом “calorific value (теплота сгорания)”; “mass density (массовая плотность)” и “specific density (удельная плотность)” являются синонимами “density (плотность)”; “Wobbe number (число Воббе)” является синонимом “Wobbe index (индекса Воббе)”; “compressibility factor (коэффициент сжимаемости)” является синонимом “compression factor (коэффициента сжатия)”.

Примечание 2 – Не существует ограничений по составу газа, для которого применимы методы, приведенные в настоящем стандарте. Однако, ограничение на вычисления показателей на основе объемной доли для смесей с коэффициентом сжимаемости менее 0,9 в установленных стандартных условиях измерений, накладывают определенные требования к составу.

Примечание 3 – Поскольку молярная доля присутствующей воды обычно не определяется в ходе хроматографического анализа, общепринятой практикой является вычисление физических показателей на основе сухого газа и влияние водяного пара учитывается отдельной процедурой. В то же время, если молярная доля водяного пара известна, то вычисление параметра можно осуществить полностью в соответствии с описанными в настоящем стандарте процедурами.

Примечание 4 – В группу алифатических углеводородов с числом атомов углерода 7 или выше включают любой присутствующий изомер с таким же числом атомов углерода как у изомера нормального строения.

Примечание 5 – Если по требованию пользователя проводят измерение содержания групп аналитически не разделяемых компонентов, например, C_{6+} или C_{7+} , в виде одного псевдокомпонента, тогда пользователь сам решает задачу определения молярной доли, состава и, следовательно, ФХП этого псевдокомпонента, в зависимости от целей конкретного применения. Так называемая “наблюдаемая вода” и “негорючий сероводород” считаются псевдокомпонентами с энтальпией теплоты сгорания равной нулю.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 31371.1—2020 (ИСО 6974–1:2012) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Общие указания и определение состава

ГОСТ 31371.2—2020 (ИСО 6974–2:2012) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Вычисление неопределенности

ГОСТ 34100.3—2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (www.easc.by) или по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 высшая теплота сгорания (gross calorific value): Количество теплоты, которое может выделиться при полном сгорании в присутствии кислорода определенного количества газа таким образом, что давление, p_1 , при котором происходит реакция, остается постоянным, а все продукты сгорания принимают ту же температуру, t_1 , что и температура реагентов. При этом все продукты находятся в газообразном состоянии, за исключением воды, которая конденсируется в жидкость при t_1 .

Примечание – В тех случаях, когда высшую теплоту сгорания определяют на основе компонентного состава газа, выраженного в единицах молярной доли, ее обозначают, как $(H_c)_G(t_1, p_1)$; когда состав выражен в единицах массовой доли, теплоту сгорания обозначают как $(H_m)_G(t_1, p_1)$. В том случае, когда высшую теплоту сгорания определяют на основе компонентного состава газа, выраженного в единицах объемной доли, ее обозначают как $(H_v)_G(t_1, p_1; t_2, p_2)$, где t_2 и p_2 (измеренные) стандартные условия для объема газа (см. рисунок 1).

3.2 низшая теплота сгорания (net calorific value): количество теплоты, которое может выделиться при полном сгорании в присутствии кислорода определенного количества газа таким образом, что давление, p_1 , при котором происходит реакция, остается постоянным, а все продукты сгорания принимают ту же температуру, t_1 , что и температура реагентов. При этом все продукты находятся в газообразном состоянии.

Примечание – Вычисленное на основе единиц молярной доли, массовой доли и объемной доли компонентов значение низшей теплоты сгорания обозначают, соответственно, как $(H_c)_N(t_1, p_1)$, $(H_m)_N(t_1, p_1)$ и $(H_v)_N(t_1, p_1; t_2, p_2)$.

3.3 плотность (density): Масса газовой пробы, деленная на ее объем при определенных значениях давления и температуры.

3.4 относительная плотность (relative density): Плотность газа, деленная на плотность сухого воздуха стандартного состава при одинаковых заданных значениях давления и температуры.

Примечание – Термин «идеальная относительная плотность» применяют в тех случаях, когда как газ, так и воздух считаются средами, которые подчиняются закону идеального газа (3.8). Термин «реальная относительная плотность» применяют в тех случаях, когда как газ, так и воздух считаются реальными средами (3.9). Стандартный состав сухого воздуха приведен в *приложении ДА*.

3.5 число Воббе высшее (gross Wobbe index): Значение высшей объемной теплоты сгорания при определенных стандартных условиях, деленное на корень квадратный относительной плотности при тех же стандартных условиях измерений

Примечание – При обычном применении и в отсутствии какого-либо другого спецификатора, термин “число Воббе” используют для обозначения величины, которая здесь идентифицирована как число Воббе высшее.

3.6 число Воббе низшее (net Wobbe index): Значение низшей объемной теплоты сгорания при определенных стандартных условиях, деленное на корень квадратный относительной плотности при тех же стандартных условиях измерений.

3.7 энтальпия перехода (enthalpy of transformation): Выделяющееся количество теплоты, сопровождающее изменение состояния (перехода) вещества или системы из одного (исходного) в другое (конечное) состояние.

Примечание 1 – Положительное выделение теплоты представляется по правилу термодинамики численно равным отрицательному приращению энтальпии.

Примечание 2 – В контексте настоящего стандарта можно выделить следующее:

— **энтальпия сгорания**: начальное состояние – это исходная стехиометрическая смесь реагентов до сжигания, а конечное состояние – это продукты сгорания при том же давлении и той же температуре;

— **стандартная энтальпия испарения**: начальное состояние – это вещество в жидком состоянии при насыщении, а конечное состояние – это то же самое вещество в гипотетическом состоянии идеального газа при той же самой температуре;

— **разность энтальпий (или энтальпийная разность)**: начальное состояние – это газ или газовая смесь при температуре T_1 а конечное состояние – это тот же самый газ или газовая смесь при том же давлении, но при другой температуре T_2 ;

— **поправка на энтальпию (или энтальпийная поправка) (остаточная энтальпия)**: начальное состояние – это газ или газовая смесь в гипотетическом состоянии идеального газа, а конечное состояние – это тот же самый газ или газовая смесь при том же давлении и той же температуре, но в состоянии реального газа.

3.8 идеальный газ (ideal gas): Газ, который подчиняется закону идеального газа.

Примечание – Закон идеального газа можно записать в виде уравнения

$$p \cdot V^0 = R \cdot T, \quad (1)$$

где p – абсолютное давление;

T – термодинамическая температура;

V^0 – объем, который занимает один моль идеального газа (идеальный молярный объем);

R – (универсальная) газовая постоянная в когерентных производных единицах.

3.9 реальный газ (real gas): Газ, свойства которого отличаются от закона идеального газа

Примечание – Реальный газ не подчиняется закону идеального газа. Отклонение от идеальности можно записать в виде уравнения состояния

$$p \cdot V = Z(T, p) \cdot R \cdot T \quad (2)$$

где V – объем, который занимает один моль реального газа (реальный молярный объем);

$Z(T, p)$ - переменная, часто близкая к единице, и известная как коэффициент сжимаемости (3.10).

3.10 коэффициент сжимаемости (compression factor): Действительный (реальный) объем данной массы газа при определенных давлении и температуре, деленный на его объем при тех же самых условиях, вычисленный по уравнению закона идеального газа.

3.11 стандартные условия сгорания (combustion reference conditions): Определенные температура t_1 и давление p_1 , при которых условно сжигают топливо.

3.12 стандартные условия измерений (metering reference conditions): Определенные температура t_2 , и давление p_2 , при которых количество сжигаемого топлива определяют условно

Примечание 1 – Не существует *a priori* причины принимать стандартные условия измерений такими же самыми, как и стандартные условия сгорания (см. Рисунок 1).

Примечание 2 – В разных странах мира используют различные значения стандартных условий (см. приложение ДБ).

Примечание 3 – Применение температуры 15,55 °С предлагается как сокращение для точного эквивалента по Цельсию для 60 °F, т.е. 15^{5/9} или 15,5(5 в периоде) °С.

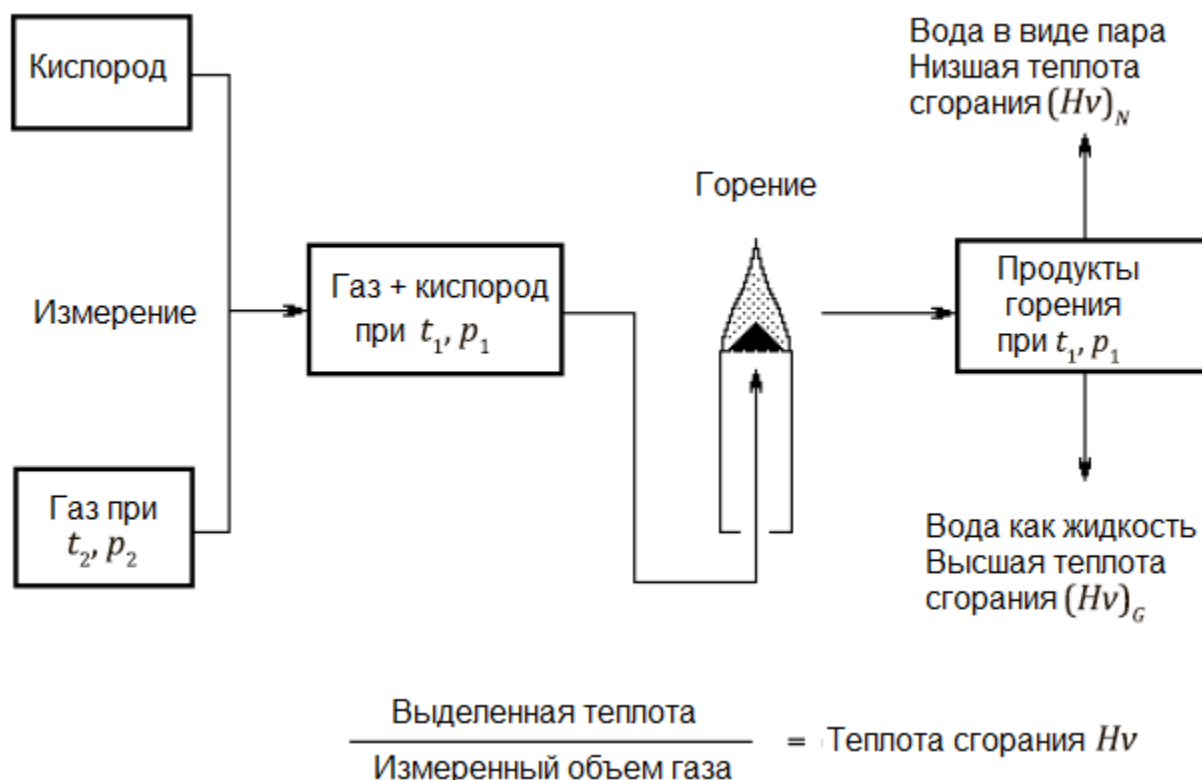


Рисунок 1 - Объемная теплота сгорания. Стандартные условия сгорания и измерений

4 Обозначения и единицы

В настоящем стандарте использованы следующие обозначения:

4.1 Величины

Символ	Определение	Единицы измерений
A	атомная масса	кг·кмоль ⁻¹
a	индекс числа атомов углерода в обобщенных формулах молекул $C_aH_bN_cO_dS_e$	—
b	индекс числа атомов водорода в обобщенных формулах молекул $C_aH_bN_cO_dS_e$	—
c	индекс числа атомов азота в обобщенных формулах молекул $C_aH_bN_cO_dS_e$	—
D	плотность	кг·м ⁻³
d	индекс числа атомов кислорода в обобщенных формулах молекул $C_aH_bN_cO_dS_e$	—
e	индекс числа атомов серы в обобщенных формулах молекул $C_aH_bN_cO_dS_e$	—
F	функция, которая определяет показатель Y	—
G	относительная плотность	—
H_c	молярная теплота сгорания	кДж·моль ⁻¹
H_m	массовая теплота сгорания	МДж·кг ⁻¹
H_v	объемная теплота сгорания	МДж·м ⁻³
k	коэффициент охвата	—
L	молярная энтальпия испарения воды	кДж·моль ⁻¹
M	молярная масса	кг·моль ⁻¹
N	число компонентов в смеси	—
n	число определений в серии измерений	—
p	давление (абсолютное)	кПа
q	точное вводное значение для вычисления Y	(меняется)
R	молярная газовая постоянная	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹

r	коэффициент корреляции	—
s	суммирующий множитель	—
T	термодинамическая (абсолютная) температура	К
t	температура по Цельсию	°С
$U(Y)$	расширенная неопределенность Y	(меняется)
$u(Y)$	стандартная неопределенность Y	(меняется)
V	молярный объем	м ³ ·моль ⁻¹
W	число Воббе	МДж·м ⁻³
x	молярная доля	—
Y	обобщенный физико-химический показатель	(меняется)
y	неточная вводная величина для вычисления Y	(меняется)
Z	коэффициент сжимаемости	—

4.2 Подстрочные индексы

Символ	Определение
G	высшая (теплота сгорания или число Воббе);
i	номер измерения в серии;
j	компонент;
k	идентификатор показателя;
m	идентификатор точных вводных значений;
N	низшая (теплота сгорания или число Воббе);
n	число измерений;
air	воздух;
o	опорное (базовое) значение (давления)
1	стандартные условия сгорания;
2	стандартные условия измерений.

4.3 Надстрочный индекс

Символ	Определение
$^{\circ}$	для состояния идеального газа.

5 Принципы

В настоящем стандарте приведены методы вычисления значений теплоты сгорания (высшей и низшей), плотности, относительной плотности и числа Воббе (высшего и низшего) любого природного газа, заменителя природного газа или другого горючего газообразного топлива на основе известного компонентного состава.

Для вычисления значений теплоты сгорания используют формулы, в которых для всех отдельных компонентов газовой смеси табличное значение молярной теплоты сгорания идеального газа берут с весами в соответствии со значениями их молярной доли в смеси, затем все полученные значения суммируют, чтобы получить значение молярной теплоты сгорания для смеси идеального газа. Далее приведены формулы для преобразования этой величины в низшую теплоту сгорания идеального газа, а затем в высшую и низшую объемную и массовую теплоту сгорания идеального газа.

Аналогично для вычисления плотности и относительной плотности используют формулы, в которых для всех отдельных компонентов газовой смеси табличное значение молярной массы берут с весами в соответствии со значениями их молярной доли в смеси, затем все полученные значения суммируют, чтобы получить значение молярной массы газовой смеси. Далее приведены формулы для преобразования молярной массы в плотность идеального газа или в относительную плотность.

Значения плотности или относительной плотности реального газа вычисляют с учетом объемного поправочного коэффициента (коэффициент сжимаемости), рекомендации по вычислениям которого приведены ниже.

Перевод значений теплоты сгорания для идеального газа в значения теплоты сгорания реального газа является более сложным. Сначала необходимо учесть небольшую поправку на энтальпию (остаточную энтальпию) к молярной теплоте сгорания (высшей или низшей) идеального газа, чтобы получить молярную теплоту сгорания реального газа. Однако, поправка на энтальпию считается настолько незначительной, что ею обоснованно можно пренебречь.

Вследствие пренебрежения поправкой на энтальпию значения молярной и массовой теплоты сгорания реального газа равны соответствующим значениям теплоты сгорания для идеального газа. Чтобы получить значения объемной теп-

лоты сгорания (высшей и низшей) для реального газа на основе значений для идеального газа применяют упомянутый и выше объемный поправочный коэффициент (коэффициент сжимаемости).

Наконец приведены формулы для вычисления значений числа Воббе для идеального и реального газов и для других рассмотренных здесь показателей.

Для каждого показателя природного газа, для которого приведены расчетные формулы, применимы описанные в ГОСТ 34100.3 методы для получения дополнительных формул, позволяющих оценить соответствующую неопределенность.

В сущности, каждую неопределенность вычисляют из аналитического вывода коэффициентов чувствительности посредством определения частной производной от формул вычисления соответствующего показателя смеси для каждой из входных величин (а именно физических показателей каждого чистого компонента и значений молярной доли компонентов), с которой может ассоциироваться неопределенность. Эти выводы также учитывают неизбежные корреляции между значениями молярной доли компонентов и также неизбежными, но менее очевидными, корреляциями между значениями молярной массы компонентов (см. раздел 11).

Для каждого показателя общую дисперсию (квадрат неопределенности) получают сложением независимых вкладов в дисперсию от каждого источника неопределенности, и в результате общую (суммарную) неопределенность берут как корень квадратный от этой значения. Формулы приведены в приложении В.

В разделе 12, приведены табличные значения для соответствующих физических показателей чистых компонентов природного газа и связанных с ними неопределенностей для каждого набора обычно используемых стандартных условий. Вспомогательные данные, включая неопределенности, приведены в приложении А. Примеры вычислений приведены в приложении D.

6 Поведение идеального и реального газов

6.1 Энтальпия сгорания

Наиболее фундаментальные физические величины, требующиеся для вычисления значений теплоты сгорания - это, в первую очередь, (стандартные) молярные энтальпии сгорания идеального газа (значения молярной теплоты сгорания идеального газа) для чистых компонентов газовой смеси. Эти величины являются сложными функциями температуры; поэтому, требующиеся значения зависят от стандартной температуры сгорания t_1 . По практическим соображениям, от пользователя не требуется осуществления расчетов для получения соответствующих значений при любой произвольно выбранной стандартной температуре. В таблицах стандарта приведены значения данной величины для температур $t_1 = 25\text{ °C}$, 20 °C , $15,55\text{ °C}$ (60 °F , см. 3.12, примечание 3), 15 °C (59 °F) и 0 °C . Важно, что все пять значений для любого вещества являются взаимно согласующимися с точки зрения термодинамики.

6.2 Вычисление коэффициента сжимаемости

При вычислении объемной теплоты сгорания реального газа требуется введение поправки, учитывающей отличие объема реального и идеального газов. Этой поправкой пренебрегать нельзя, ее также необходимо учитывать при вычислении плотности, относительной плотности и числа Воббе.

Поправку на неидеальность объема вносят путем использования коэффициента сжимаемости Z газовой смеси. Коэффициент сжимаемости Z при стандартных условиях измерений, который необходим для вычислений, описанных в разделах 9 и 10, вычисляют по формуле

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

где $p_0 = 101,325\text{ кПа}$, а стандартное давление измерений p_2 выражено в тех же единицах.

Суммирование проводят по всем N компонентам смеси, формула достоверна в диапазоне значений давления p_2 от 90 до 110 кПа. Значения так называе-

мого суммирующего множителя $s_j(t_2, p_0)$ приведены в таблице 2 при четырех представляющих общий интерес значениях стандартной температуры измерений для всех компонентов природного газа и заменителя природного газа, рассматриваемых в настоящем стандарте.

Примечание – Формулу (1) можно также использовать для вычисления значений коэффициента сжимаемости чистых компонентов, но это необязательно даст наиболее точный из возможных результатов. В частности, формула не дает приемлемых значений для коэффициентов сжимаемости водорода, гелия и неона, для которых $Z > 1$, и таких компонентов, как высшие углеводороды, которые являются жидкостями при стандартных условиях измерений. Пользователь должен учитывать пригодность таких вычислений для использования, прежде чем использовать их вне контекста настоящего стандарта. Определенные значения коэффициентов сжимаемости для некоторых чистых компонентов, а именно так называемых “постоянных” газов, приведены в *приложении ДВ*.

7 Вычисление молярной теплоты сгорания

7.1 Высшая теплота сгорания

Высшую молярную теплоту сгорания при температуре t_1 газовой смеси известного состава вычисляют по формуле

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

где $(Hc)_G^0(t_1)$ – высшая молярная теплота сгорания смеси идеального газа;

$(Hc)_G(t_1)$ – высшая молярная теплота сгорания смеси реального газа;

$[(Hc)_G^0]_j(t_1)$ – высшая молярная теплота сгорания идеального газа j -го компонента;

x_j – молярная доля j -го компонента.

Примечание 1 – Значения $[(Hc)_G^0]_j$ не зависят от давления; следовательно, стандартное давление сгорания p_1 учитывать не имеет смысла и из расчетов исключено.

Примечание 2 – Молярная теплота сгорания идеального газа для газа или газовой смеси определяется в данном стандарте как положительная величина. Значения, приведенные в таблице 3, численно равны значениям стандартной молярной энтальпии сгорания, которые, в то же время, условно выражаются как отрицательные величины (см. 3.7).

Численные значения $[(Hc)_G^0]_j(t_1)$ для $t_1 = 25\text{ °C}$ приведены в таблице 3. Эти значения для $[(Hc)_G^0]_j(25)$ взяты из литературных первоисточников. Значения для других температур ($t_1 = 20\text{ °C}$, $15,55\text{ °C}$, 15 °C и 0 °C) также приведены в таблице 3. Эти значения выведены из значений для 25 °C .

7.2 Низшая теплота сгорания

Низшую молярную теплоту сгорания при температуре t_1 газовой смеси известного состава вычисляют по формуле

$$(Hc)_N(t_1) = (Hc)_N^0(t_1) = (Hc)_G^0(t_1) - \sum_{j=1}^N x_j \cdot \frac{b_j}{2} \cdot L^0(t_1), \quad (3)$$

где $(Hc)_N^0(t_1)$ – низшая молярная теплота сгорания смеси идеального газа;

$(Hc)_N(t_1)$ низшая молярная теплота сгорания смеси реального газа;

$L^0(t_1)$ – стандартная энтальпия испарения воды при t_1 ;

b_j – число атомов водорода в каждой молекуле j -го компонента (водородный показатель).

Значения $L^0(t_1)$ приведены в приложении А для температуры 25 °C , 20 °C , $15,55\text{ °C}$ (60 °F), 15 °C и 0 °C . Значения b_j приведены в таблице 1.

8 Вычисление массовой теплоты сгорания

8.1 Высшая теплота сгорания

Высшую массовую теплоту сгорания при температуре t_1 газовой смеси известного состава вычисляют по формуле

$$(Hm)_G(t_1) = (Hm)_G^0(t_1) = \frac{(Hc)_G^0(t_1)}{M}, \quad (4)$$

где $(Hm)_G^0(t_1)$ – высшая массовая теплота сгорания смеси идеального газа;

$(Hm)_G(t_1)$ – высшая массовая теплота сгорания смеси реального газа;

$[(Hc)_G^0]_j(t_1)$ – высшая молярная теплота сгорания идеального газа j -го компонента;

M – молярная масса смеси, вычисленная по формуле

$$M = \sum_{j=1}^N x_j \cdot M_j, \quad (5)$$

где M_j – молярная масса j -го компонента.

Значение молярной массы каждого компонента, рассматриваемого в настоящем стандарте, приведено в таблице 1.

8.2 Низшая теплота сгорания

Низшую массовую теплоту сгорания при температуре t_1 газовой смеси известного состава вычисляют по формуле

$$(Hm)_N(t_1) = (Hm)_N^0(t_1) = \frac{(Hc)_N^0(t_1)}{M}, \quad (6)$$

где $(Hm)_N^0(t_1)$ – низшая массовая теплота сгорания смеси идеального газа;

$(Hm)_N(t_1)$ – низшая массовая теплота сгорания смеси реального газа.

9 Вычисление объемной теплоты сгорания

9.1 Высшая теплота сгорания идеального газа

Высшую объемную теплоту сгорания идеального газа при температуре сгорания t_1 газовой смеси известного состава, определенного при температуре t_2 и давлении p_2 , вычисляют по формуле

$$(Hv)_G^0(t_1, t_2, p_2) = \frac{(Hc)_G^0(t_1)}{V^0}, \quad (7)$$

где $(Hv)_G^0(t_1, t_2, p_2)$ – высшая объемная теплота сгорания смеси идеального газа;

V^0 – идеальный молярный объем смеси, вычисленный по формуле

$$V^0 = R \cdot \frac{T_2}{p_2}, \quad (8)$$

где R – газовая постоянная (см. А.1);

T_2 – абсолютная температура.

9.2 Низшая теплота сгорания идеального газа

Низшую объемную теплоту сгорания идеального газа при температуре сгорания t_1 газовой смеси известного состава, определенного при температуре t_2 и давлении p_2 , вычисляют по формуле

$$(Hv)_N^0(t_1, t_2, p_2) = \frac{(Hc)_N^0(t_1)}{V^0}, \quad (9)$$

где $(Hv)_N^0(t_1, t_2, p_2)$ – низшая объемная теплота сгорания смеси идеального газа.

9.3 Высшая теплота сгорания реального газа

Высшую объемную теплоту сгорания реального газа при температуре сгорания t_1 газовой смеси известного состава, определенного при температуре t_2 и давлении p_2 , вычисляют по формуле

$$(Hv)_G(t_1, t_2, p_2) = \frac{(Hc)_G^0(t_1)}{V}, \quad (10)$$

где $(Hv)_G(t_1, t_2, p_2)$ – высшая объемная теплота сгорания реального газа;

V – молярный объем реального газа для смеси, вычисленный по формуле

$$V = Z(t_2, p_2) \cdot R \cdot \frac{T_2}{p_2}, \quad (11)$$

где $Z(t_2, p_2)$ – коэффициент сжимаемости при стандартных условиях измерений.

Коэффициент сжимаемости $Z(t_2, p_2)$ вычисляют по формуле (1), используя значения $s_j(t_2, p_2)$ для индивидуальных чистых веществ, приведенные в таблице 2. В настоящем стандарте вычисления являются достоверными только для значений $Z > 0,9$.

9.4 Низшая теплота сгорания реального газа

Низшую объемную теплоту сгорания реального газа при температуре сгорания t_1 газовой смеси известного состава, определенного при температуре t_2 и давлении p_2 , вычисляют по формуле

$$(Hv)_N(t_1, t_2, p_2) = \frac{(Hc)_N^0(t_1)}{V}, \quad (12)$$

где $(Hv)_N(t_1, t_2, p_2)$ – низшая объемная теплота сгорания реального газа.

10 Вычисление физико-химических показателей

10.1 Относительная плотность идеального газа

Относительную плотность идеального газа, не зависящую от стандартных условий, вычисляют по формуле

$$G^0 = \frac{M}{M_{\text{air}}}, \quad (13)$$

где G^0 – относительная плотность идеального газа;

M – молярная масса смеси, вычисленная по формуле (5);

M_{air} – молярная масса сухого воздуха стандартного состава.

Для стандартного состава воздуха выведено значение $M_{\text{air}} = (28,965\,46 \pm 0,00017) \text{ кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}$ (см. А.3).

10.2 Плотность идеального газа

Плотность идеального газа, зависящую от температуры t и давления p , вычисляют по формуле

$$D^0(t_2, p_2) = \frac{M}{V^0}, \quad (14)$$

где $D^0(t_2, p_2)$ – плотность идеального газа при стандартных условиях измерений;

M – молярная масса смеси, вычисленная по формуле (5);

V^0 – идеальный молярный объем смеси, вычисленный по формуле (8).

10.3 Число Воббе (высшее) идеального газа

Число Воббе (высшее) идеального газа вычисляют по формуле

$$W_G^0(t_1, t_2, p_2) = \frac{(Hv)_G^0(t_1, t_2, p_2)}{\sqrt{G^0}}, \quad (15)$$

где $W_G^0(t_1, t_2, p_2)$ – число Воббе (высшее) идеального газа;

$(Hv)_G^0(t_1, t_2, p_2)$ – вычисляют в соответствии с 9.1.

10.4 Число Воббе (низшее) идеального газа

Число Воббе (низшее) идеального газа вычисляют по формуле

$$W_N^0(t_1, t_2, p_2) = \frac{(Hv)_N^0(t_1, t_2, p_2)}{\sqrt{G^0}}, \quad (16)$$

где $W_N^0(t_1, t_2, p_2)$ – число Воббе (низшее) идеального газа;

$(Hv)_N^0(t_1, t_2, p_2)$ – вычисляют в соответствии с 9.2.

10.5 Относительная плотность реального газа

Относительную плотность реального газа при стандартных условиях измерений (t_2, p_2) вычисляют по формуле

$$G(t_2, p_2) = \frac{G^0 \cdot Z_{\text{air}}(t_2, p_2)}{Z(t_2, p_2)}, \quad (17)$$

где $G(t_2, p_2)$ – относительная плотность реального газа;

$Z(t_2, p_2)$ – коэффициент сжимаемости газа;

$Z_{\text{air}}(t_2, p_2)$ – коэффициент сжимаемости сухого воздуха стандартного состава.

Коэффициент сжимаемости $Z(t_2, p_2)$ вычисляют по формуле (1), используя значения суммирующего множителя $s_j(t_2, p_0)$ для отдельных чистых веществ, приведенные в таблице 2. Коэффициент сжимаемости $Z_{\text{air}}(t_2, p_2)$ вычисляют по формуле

$$Z_{\text{air}}(t_2, p_2) = 1 - \frac{p_2}{p_0} \cdot [1 - Z_{\text{air}}(t_2, p_0)], \quad (18)$$

где $p_0 = 101,325$ кПа, стандартное давление p_2 выражают в тех же единицах и (см. А.3).

$$Z_{\text{air}}(t_2 = 0^\circ \text{C}, p_0) = 0,999\,419;$$

$$Z_{\text{air}}(t_2 = 15^\circ \text{C}, p_0) = 0,999\,595;$$

$$Z_{\text{air}}(t_2 = 15,5^\circ \text{C}, p_0) = 0,999\,601;$$

$$Z_{\text{air}}(t_2 = 20^\circ \text{C}, p_0) = 0,999\,645.$$

Формула (18) действительна в диапазоне значений p_2 от 90 кПа до 110 кПа.

10.6 Плотность реального газа

Плотность реального газа при стандартных условиях измерений вычисляют по формуле

$$D(t_2, p_2) = \frac{D^0(t_2, p_2)}{Z(t_2, p_2)}, \quad (19)$$

где $D(t_2, p_2)$ – плотность реального газа.

10.7 Число Воббе (высшее) реального газа

Число Воббе (высшее) реального газа вычисляют по формуле

$$W_G(t_1, t_2, p_2) = \frac{(Hv)_G(t_1, t_2, p_2)}{\sqrt{G(t_2, p_2)}}, \quad (20)$$

где $W_G(t_1, t_2, p_2)$ – число Воббе (высшее) реального газа;

$(Hv)_G(t_1, t_2, p_2)$ – вычисляют в соответствии с 9.3.

10.8 Число Воббе (низшее) реального газа

Число Воббе (низшее) реального газа вычисляют по формуле

$$W_N(t_1, t_2, p_2) = \frac{(Hv)_N(t_1, t_2, p_2)}{\sqrt{G(t_2, p_2)}}, \quad (21)$$

где $W_N(t_1, t_2, p_2)$ – число Воббе (низшее) реального газа;

$(Hv)_N(t_1, t_2, p_2)$ – вычисляют в соответствии с 9.4.

Примечание – Требуется некоторая осторожность при использовании единиц для вычислений, описанных в данном разделе, особенно для вычисления плотности, D . При R в джоулях на моль-кельвин, p в килопаскалях и M в килограммах на киломоль значение D автоматически получается в килограммах на кубический метр.

11 Вычисление неопределенности

11.1 Принципы

В соответствии с общими принципами метрологии, как указано в ГОСТ 34100.3 каждый результат вычислений обычно приводят с указанием оценки неопределенности.

Известно три разных приема оценки неопределенностей показателей качества, которые можно вычислить с использованием настоящего стандарта, а именно:

а) метод, который использует коэффициенты чувствительности, выведенные аналитически, как частные производные рассматриваемой величины в отношении каждой из вводных величин (это так называемый аналитический метод);

б) метод, который также использует коэффициенты чувствительности, но выведенные с использованием метода конечных разностей;

с) метод вычислений, основанный на методах Монте Карло.

Методы б) и с) применимы и пригодны для использования с настоящим стандартом, но будут рассмотрены в данном разделе позже. В общем, приемлем любой метод, который согласуется с принципами, описанными в ГОСТ 34100.3.

Методы а) - с) применимы для получения оценки неопределенности для каждого отдельного независимого результата. Однако в ГОСТ 34100.3 указывается, что в большинстве рутинных операций, нецелесообразно или неуместно требовать независимой неопределенности для каждого результата. Хорошим примером в настоящем контексте служит непрерывный онлайн процесс газохроматографического анализа.

В таких случаях в ГОСТ 34100.3 предлагается существенная информация для адекватной общей оценки неопределенности путем оценки или логических выводов из записей соответствующей калибровки, оценки соответствия, законодательного контроля и/или аккредитации и т.д. (это так называемый универсальный метод).

11.2 Формулы для аналитического метода

Значение любого физико-химического показателя Y можно выразить как функцию F соответствующих входящих переменных y_i и q_k следующим уравнением

$$Y = F(y_1, y_2, y_3, \dots, y_n, q_1, q_2, q_3, \dots, q_m), \quad (22)$$

где y_i – входная переменная величина и связанная с ней неопределенность $u(y_i)$;

q_k – входной параметр, который указывается без неопределенности (т.е. считается точным).

Суммарную стандартную неопределенность $u(Y)$ для показателя Y можно вычислить в соответствии с общим выражением, приведенным в [5] для коррелированных входных величин y_i и y_j , по формуле

$$u^2(Y) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial Y}{\partial y_i} \right) \cdot u(y_i) \cdot r(y_i, y_j) \cdot u(y_j) \cdot \left(\frac{\partial Y}{\partial y_j} \right), \quad (23)$$

где $\left(\frac{\partial Y}{\partial y_i} \right)$ – частная производная (коэффициент чувствительности) Y по отношению к y_i ;

$r(y_i, y_j)$ – коэффициент корреляции между y_i и y_j .

В приложении В приведены формулы для вычисления неопределенности, которые дают возможность применения формулы (23) к каждому из показателей, описанных в настоящем стандарте. Требуемые входные величины представляют собой физические показатели состава газовой смеси и чистого компонента (или смеси), наряду со всеми связанными с ними неопределенностями и соответствующими значениями коэффициентов корреляции.

11.3 Исходные данные для аналитического метода

11.3.1 Компонентный состав и связанные с ним неопределенности

Для оценки вклада от неопределенности значений молярной компонент при анализе состава в суммарную неопределенность показателей качества газа обычно делают следующие допущения:

а) что известен полный компонентный состав (как требуется в разделе 1) и для каждого компонента определено значение молярной доли и связанная с ним оценка неопределенности, и либо

б) что полное описание корреляций между известными значениями молярной доли компонентов доступно в виде ковариационной матрицы, т.е. как матрицы коэффициентов корреляции значений молярной доли (нормализация), либо

с) что не существует корреляций между значениями молярной доли компонентов, т.е. что все значения молярной доли компонентов являются взаимно независимыми.

Наиболее полная и точная оценка неопределенности получается при применении допущений а) и б) к формулам, приведенным в приложении В, но во многих случаях полная матрица коэффициентов корреляции для значений молярной доли $r(x_i, x_j)$ недоступна. В таком случае приемлемо применение допущений а) и с), но не без последствий для конечного результата.

Если имеется достаточно необработанной аналитической информации, тогда можно рассчитать полную матрицу коэффициентов корреляции значений молярной доли $r(x_i, x_j)$ по формуле¹⁾

$$u(x_i, x_j) = \frac{-x_i u^2(x'_j) - x_j u^2(x'_i) + x_i x_j \sum_{k=1}^N u^2(x'_k)}{\left(\sum_{k=1}^N x'_k \right)^2} \quad (24)$$

и применение допущений а) и б) для оценки неопределенности является оптимальным.

В то же время, при отсутствии достаточной информации для получения полной матрицы коэффициентов корреляции значений молярной доли, для оценки неопределенности наиболее приемлемым будет применение допущений а) и с). В этом случае коэффициенты корреляции $r(x_i, x_j)$ должны браться как элементы единичной матрицы, т.е. матрицы, в которой все элементы на диагонали имеют значение единицы, а все элементы вне диагонали нули.

Примечание – В зависимости от способа, которым обычно определяют состав газовой смеси, допущение с) не может быть строго достоверным. Составы x_i и x_j всегда коррелируются в значительной степени, поскольку (в дополнение к корреляциям при предварительной нормализации) обработка данных (нормализация), необходимая для определения значений молярной доли по исходным данным, будет вводить корреляцию. Следовательно, допущение, что $r(x_i, x_j)$ являются элементами единичной матрицы, в общем, не будет приветствоваться. В то же время, для типичного анализа природного газа (включающего неопределенности) считается “безопасным” вычислять неопределенность в каждом рассчитанном показателе при допущении существования единичной матрицы, (т.е. будет обычно завышаться неопределенность в каждом показателе, хотя до конца этого гарантировать нельзя).

¹⁾ Формула (24) идентична формуле (69), приведенной ISO 14912:2003, 8.5.2.3, на которую дана ссылка в оригинале стандарта ISO 6976:2016.

Если состав газа известен в единицах объемной доли, их сначала необходимо преобразовать в значения молярной доли *для всех j -компонентов по формуле*

$$x_j = \frac{\frac{y_j}{Z_j(t_2, p_2)}}{\sum_{j=1}^N \left[\frac{y_j}{Z_j(t_2, p_2)} \right]}. \quad (25)$$

Необходимо отметить, что такие вычисленные значения молярной доли компонентов будут иметь неопределенность больше, чем неопределенность для первоначально измеренных значений объемной доли компонентов.

Стратегии, применяемые при нормализации, могут значительно отличаться. Пользователям данного стандарта следует знать, что различные подходы могут привести к различной степени неправильности допущения единичной матрицы для $r(x_i, x_j)$. Выбор процедур нормализации следует проводить в соответствии с рекомендациями ГОСТ 31371.1 и ГОСТ 31371.2.

См. Приложение D, пример 3 в отношении руководства по различиям, которые могут возникнуть в результате применения полного знания элементов $r(x_i, x_j)$ матрицы коэффициентов корреляции значений молярной доли (нормализации) вместо допущения единичной матрицы.

11.3.2 Исходные данные, не связанные с составом

Оценки стандартных неопределенностей для исходных данных (показателей качества), не связанных с составом (за исключением молярных масс) представлены в таблицах данных по компонентам, приведенных в разделе 12 и дополнительных данных в приложении А. В отсутствие более конкретной информации все эти данные (за исключением молярных масс) должны браться как некоррелированные, т.е. коэффициенты корреляции $r(y_i, y_j)$ должны браться как элементы единичной матрицы. Формулы, приведенные в приложении В, выведены на основе этого допущения.

Что касается молярных масс, перечисленные значения неизбежно в значительной степени коррелированы, поскольку оцениваются как простая сумма соответствующих атомных масс. Каждый элемент $r(M_i, M_j)$ корреляционной матрицы задается выражением

$$r(M_i, M_j) = \frac{\{[a_i \cdot a_j \cdot u^2(A_C)] + [b_i \cdot b_j \cdot u^2(A_H)] + [c_i \cdot c_j \cdot u^2(A_N)] + [d_i \cdot d_j \cdot u^2(A_O)] + [e_i \cdot e_j \cdot u^2(A_S)]\}}{u(M_i) \cdot u(M_j)}, \quad (26)$$

где a_j, b_j, c_j, d_j и e_j – индексы числа атомов С, Н, N, О и S в j -ых химических соединениях $C_a H_b N_c O_d S_e$, значения которых приведены в таблице 1;

$u(A_C), u(A_H), u(A_N), u(A_O)$ и $u(A_S)$ – стандартные неопределенности атомных масс С, Н, N, О и S, значения которых приведены в А.2.

$$u(M_j) = \sqrt{[a_j \cdot u(A_C)]^2 + [b_j \cdot u(A_H)]^2 + [c_j \cdot u(A_N)]^2 + [d_j \cdot u(A_O)]^2 + [e_j \cdot u(A_S)]^2}. \quad (27)$$

11.4. Расширенная неопределенность

Расширенную неопределенность, $U(Y)$, вычисленного показателя Y , определяют путем умножения суммарной стандартной неопределенности $u(Y)$ на соответствующий коэффициент охвата k (значение которого должно быть указано) по формуле

$$U(Y) = k \cdot u(Y). \quad (28)$$

Примечание – Коэффициент охвата $k = 2$ обычно обеспечивает доверительный уровень примерно равный 95 %.

11.5 Обработка результатов

11.5.1 Общие положения

При наличии достаточного объема данных, включение оценки неопределенности настоятельно рекомендуется, как фундаментальная часть полного и правильного представления результата. Результаты должны быть представлены согласно одной из следующих схем, приведенных здесь в порядке их предпочтения.

11.5.2 Аналитический метод

Для оценки неопределенности, выполненной аналитическим методом, т.е. по формулам, представленным в приложении В, расширенную неопределенность округляют до двух значащих цифр, используя нормальные правила округления. Численное значение Y необходимо округлить до наименьшей (второй) значащей цифры в округляемом значении расширенной неопределенности $U(Y)$.

Значение вычисленной величины представляют в виде $Y \pm U(Y)$ (включая единицы измерения).

Такая схема представляет надлежащую процедуру определения, полностью согласующуюся с ГОСТ 34100.3.

Что касается передовой практики, представление результата должно также включать сведения о том, известны ли элементы $r(x_i, x_j)$ используемой при оценке неопределенности матрицы коэффициентов корреляции значений молярной доли (нормализации) или, напротив, предполагается, что они являются элементами единичной матрицы.

11.5.3 Универсальный метод

Если оценка неопределенности выполняется с помощью универсального метода, расширенную неопределенность округляют до двух значащих цифр, используя нормальные правила округления. Численное значение Y необходимо округлить и сообщить (включая единицы) до наименьшей значащей цифры в округляемом значении вычисленной расширенной неопределенности $U(Y)$.

Пользователь несет ответственность за решение, требует ли задача сообщения значения $U(Y)$ с каждым результатом. В большинстве задач достаточным бывает общее заявление, охватывающее множество подобных результатов.

11.5.4 Метод для особых случаев

Остаются ситуации, в которых, например, ввиду недостаточности аналитических данных по неопределенности или вычислительных возможностей, невозможно надлежащим образом применить оценки неопределенности показателей, согласующиеся с ГОСТ 34100.3.

В таких случаях и в отсутствие каких-либо доказательств недостаточной точности входных аналитических данных для этой цели, пользователь данного стандарта должен сообщать результаты для каждого вычисленного показателя качества, округленные следующим образом.

Молярная теплота сгорания	до 0,01 кДж·моль ⁻¹
Массовая теплота сгорания	до 9,01 МДж·кг ⁻¹
Объемная теплота сгорания	до 0,01 МДж·м ⁻³
Плотность	до 0,0001 кг·м ⁻³
Число Воббе	до 0,01 МДж·м ⁻³ .

Для каждого показателя пользователь несет ответственность за оценку, насколько обосновано сообщение именно такого числа знаков после запятой и, если нет, соответственно уменьшить сообщаемое число знаков. Число сообщаемых знаков увеличивать не следует.

11.6 Применение неопределенности

В предыдущей части этого раздела были представлены методы, с помощью которых можно вычислить значение расширенной неопределенности, которое будет связано с соответствующим вычисленным значением физического показателя. Такой результат аналитического метода может полностью удовлетворить требования пользователя.

Однако полезность и применимость оценки неопределенности часто могут зависеть от цели выполнения вычислений. В этом отношении можно выделить ряд отдельных случаев. К ним относятся, но ими не ограничиваются, следующие ситуации:

а) соответствие назначению: если требуется продемонстрировать, что часть аналитического оборудования соответствует своей спецификации по неопределенности (показателя) для различных испытательных газов с известной неопределенностью (состава), то соответствующей величиной для проверки этого является суммарная неопределенность, вычисленная в соответствии с этим пунктом, т.е. включающая как зависящую от состава, так и независящую от состава составляющие неопределенности;

б) аналитическая совместимость: если требуется продемонстрировать соответствие (в пределах неопределенности) между результатами двух (или более) наборов идентичного (или аналогичного) аналитического оборудования для одних

и тех же тестовых газов, то сначала необходимо исключить те компоненты неопределенности, которые являются общими для каждого набора оборудования, то есть неопределенности, не зависящие от состава. Это может быть достигнуто путем приравнивания каждой из таких неопределенностей нулю в соответствующих формулах неопределенности, так что единственное различие между результатами будет обусловлено неопределенностями, зависящими от состава;

с) внешняя совместимость: если требуется проверить соответствие между результатами, достигнутыми набором аналитического оборудования, и результатами, полученными прямым измерением свойств тех же тестовых газов, то соответствующая мера неопределенности для аналитического оборудования является суммарная неопределенность, то есть снова включающая как зависящую, так и не зависящие от состава составляющие неопределенности;

д) повторяемость: если требование состоит в том, чтобы проверить характеристику одного элемента аналитического оборудования в условиях повторяемости в соответствии с ГОСТ 34100.3, то повторяемость любого результата (показателя) может быть оценена непосредственно из набора вычисленных значений показателей. В качестве альтернативы, также можно оценить неопределенность (показателя) путем определения повторяемости для каждого состава и затем использовать эти значения в качестве исходных данных для соответствующей формулы неопределенности. В этом случае также необходимо, приравнивать нулю члены неопределенности показателя независимые от состава, так как они являются общими для всех наборов данных.

12 Таблицы данных

Таблица 1 – Молярная масса и индексы числа атомов для компонентов природного газа

<i>j</i>	Компонент	Молярная масса, M_j кг·кмоль ⁻¹	Атомный индекс				
			a_j	b_j	c_j	d_j	e_j
1	метан	16,042 46	1	4	0	0	0
2	этан	30,069 04	2	6	0	0	0
3	пропан	44,095 62	3	8	0	0	0
4	<i>n</i> -бутан	58,122 20	4	10	0	0	0
5	2-метилпропан	58,122 20	4	10	0	0	0
6	<i>n</i> -пентан	72,148 78	5	12	0	0	0
7	2-метилбутан	72,148 78	5	12	0	0	0
8	2,2-диметилпропан	72,148 78	5	12	0	0	0
9	<i>n</i> -гексан	86,175 36	6	14	0	0	0
10	2-метилпентан	86,175 36	6	14	0	0	0
11	3-метилпентан	86,175 36	6	14	0	0	0
12	2,2-диметилбутан	86,175 36	6	14	0	0	0
13	2,3-диметилбутан	86,175 36	6	14	0	0	0
14	<i>n</i> -гептан	100,201 94	7	16	0	0	0
15	<i>n</i> -октан	114,228 52	8	18	0	0	0
16	<i>n</i> -нонан	128,255 10	9	20	0	0	0
17	<i>n</i> -декан	142,281 68	10	22	0	0	0
56	<i>n</i> -ундекан	156,308 26	11	24	0	0	0
57	<i>n</i> -додекан	170,334 84	12	26	0	0	0
58	<i>n</i> -тридекан	184,361 42	13	28	0	0	0
59	<i>n</i> -тетрадекан	198,388 00	14	30	0	0	0
60	<i>n</i> -пентадекан	212,414 58	15	32	0	0	0
18	этен	28,053 16	2	4	0	0	0
19	пропен	42,079 74	3	6	0	0	0
20	1-бутен	56,106 32	4	8	0	0	0
21	<i>цис</i> -2-бутен	56,106 32	4	8	0	0	0
22	<i>транс</i> -2-бутен	56,106 32	4	8	0	0	0
23	2-метилпропен	56,106 32	4	8	0	0	0
24	1-пентен	70,132 90	5	10	0	0	0
25	пропадиен	40,063 86	3	4	0	0	0
26	1,2-бутадиен	54,090 44	4	6	0	0	0
27	1,3-бутадиен	54,090 44	4	6	0	0	0
28	этин	26,037 28	2	2	0	0	0
29	циклопентан	70,132 90	5	10	0	0	0
30	метилциклопентан	84,159 48	6	12	0	0	0
31	этилциклопентан	98,186 06	7	14	0	0	0

Окончание таблицы 1

<i>j</i>	Компонент	Молярная масса, M_j кг·кмоль ⁻¹	Атомный индекс				
			a_j	b_j	c_j	d_j	e_j
32	циклогексан	84,159 48	6	12	0	0	0
33	метилциклогексан	98,186 06	7	14	0	0	0
34	этилциклогексан	112,212 64	8	16	0	0	0
35	бензол	78,111 84	6	6	0	0	0
36	толуол	92,138 42	7	8	0	0	0
37	этилбензол	106,165 00	8	10	0	0	0
38	о-ксилол	106,165 00	8	10	0	0	0
39	метанол	32,041 86	1	4	0	1	0
40	метанэтиол	48,107 46	1	4	0	0	1
41	водород	2,015 88	0	2	0	0	0
42	вода	18,015 28	0	2	0	1	0
43	сероводород	34,080 88	0	2	0	0	1
44	аммиак	17,030 52	0	3	1	0	0
45	цианистый водород	27,025 34	1	1	1	0	0
46	моноксид углерода	28,010 1	1	0	0	1	0
47	карбонилсульфид	60,075 1	1	0	0	1	1
48	сероуглерод	76,140 7	1	0	0	0	2
49	гелий	4,002 602	0	0	0	0	0
50	неон	20,179 7	0	0	0	0	0
51	аргон	39,948	0	0	0	0	0
52	азот	28,013 4	0	0	2	0	0
53	кислород	31,998 8	0	0	0	2	0
54	диоксид углерода	44,009 5	1	0	0	2	0
55	диоксид серы	64,063 8	0	0	0	2	1
	воздух	84,159 48					
Примечание – Значения молярной массы, приведенные выше, получены взвешенным суммированием атомных масс (атомных весов) входящих в молекулу элементов, указанных в таблице А.2. приложения А. Все десятичные знаки оставлены в этой таблице, т.е. округления до определенного числа знаков после запятой не применялось (за исключением воздуха). Значения стандартной неопределенности для молярных масс в данную таблицу не включены. При необходимости, их вычисляют по формуле (25).							

Таблица 2 – Суммирующие множители для компонентов природного газа при различных стандартных температурах измерений

j	Компонент	Суммирующий множитель s_j при различных стандартных температурах измерений				$u(s_i)$
		0 °C	15 °C	15,55 °C	20 °C	
1	метан	0,048 86	0,044 52	0,044 37	0,043 17	0,000 5
2	этан	0,099 7	0,091 9	0,091 6	0,089 5	0,001 1
3	пропан	0,146 5	0,134 4	0,134 0	0,130 8	0,001 6
4	<i>n</i> -бутан	0,202 2	0,184 0	0,183 4	0,178 5	0,003 9
5	2-метилпропан	0,188 5	0,172 2	0,171 7	0,167 3	0,003 1
6	<i>n</i> -пентан	0,258 6	0,236 1	0,235 4	0,229 5	0,010 7
7	2-метилбутан	0,245 8	0,225 1	0,224 4	0,218 9	0,008 8
8	2,2-диметилпропан	0,224 5	0,204 0	0,203 3	0,197 9	0,006 0
9	<i>n</i> -гексан	0,331 9	0,300 1	0,299 0	0,290 7	0,027 1
10	2-метилпентан	0,311 4	0,282 6	0,281 6	0,274 0	0,022 1
11	3-метилпентан	0,299 7	0,276 2	0,275 4	0,269 0	0,023 4
12	2,2-диметилбутан	0,253 0	0,235 0	0,234 4	0,229 5	0,017 3
13	2,3-диметилбутан	0,283 6	0,263 2	0,262 5	0,256 9	0,020 7
14	<i>n</i> -гептан	0,407 6	0,366 8	0,365 4	0,354 7	0,100 1
15	<i>n</i> -октан	0,484 5	0,434 6	0,432 9	0,419 8	0,100 2
16	<i>n</i> -нонан	0,561 7	0,503 0	0,501 0	0,485 6	0,100 6
17	<i>n</i> -декан	0,671 3	0,599 1	0,596 7	0,577 8	0,100 6
56	<i>n</i> -ундекан	0,722 8	0,640 2	0,637 4	0,615 9	0,100 6
57	<i>n</i> -додекан	0,856 7	0,761 5	0,758 3	0,733 5	0,100 6
58	<i>n</i> -тридекан	0,912 9	0,806 1	0,802 6	0,774 8	0,100 6
59	<i>n</i> -тетрадекан	1,013 5	0,894 0	0,890 0	0,858 9	0,100 6
60	<i>n</i> -пентадекан	1,117 6	0,984 9	0,980 4	0,945 9	0,100 6
18	этен	0,086 8	0,079 9	0,079 7	0,077 8	0,001 0
19	пропен	0,138 1	0,126 7	0,126 3	0,123 2	0,001 6
20	1-бутен	0,196 4	0,177 6	0,177 0	0,172 1	0,004 1
21	<i>цис</i> -2-бутен	0,207 5	0,187 0	0,186 3	0,181 0	0,004 5
22	<i>транс</i> -2-бутен	0,207 2	0,186 8	0,186 2	0,180 9	0,004 3
23	2-метилпропен	0,196 6	0,177 7	0,177 0	0,172 1	0,003 7
24	1-пентен	0,262 2	0,229 7	0,228 7	0,220 8	0,010 2
25	пропадиен	0,141 7	0,131 3	0,131 0	0,128 2	0,002 5
26	1,2-бутадиен	0,206 3	0,186 2	0,185 5	0,180 3	0,011 0
27	1,3-бутадиен	0,199 3	0,173 9	0,173 1	0,167 3	0,003 8
28	этин	0,093 6	0,083 6	0,083 3	0,080 8	0,002 4
29	циклопентан	0,240 9	0,222 1	0,221 5	0,216 4	0,013 7
30	метилциклопентан	0,281 7	0,261 2	0,260 5	0,254 8	0,026 2
31	этилциклопентан	0,422 7	0,368 4	0,366 6	0,353 1	0,100 6
32	циклогексан	0,293 9	0,268 6	0,267 7	0,261 0	0,032 5
33	метилциклогексан	0,366 7	0,331 7	0,330 5	0,321 3	0,066 8
34	этилциклогексан	0,527 5	0,454 7	0,452 4	0,434 5	0,100 6
35	бензол	0,275 2	0,252 7	0,252 0	0,246 0	0,027 4

Окончание таблицы 2
температурах измерений

<i>j</i>	Компонент	Суммирующий множитель s_j при различных стандартных температурах измерений				$u(s_j)$
		0 °C	15 °C	15,55 °C	20 °C	
36	толуол	0,372 6	0,335 9	0,334 7	0,325 1	0,100 2
37	этилбензол	0,412 9	0,379 7	0,378 5	0,369 4	0,100 2
38	о-ксилол	0,485 2	0,441 1	0,439 6	0,427 7	0,100 4
39	метанол	0,580 6	0,446 4	0,442 3	0,411 7	0,023 3
40	метантиол	0,190 9	0,170 0	0,169 3	0,164 0	0,011 7
41	водород	–0,01	–0,01	–0,01	–0,01	0,025 0
42	вода	0,309 3	0,256 2	0,254 6	0,241 9	0,015 0
43	сероводород	0,100 6	0,092 3	0,092 0	0,089 8	0,002 3
44	аммиак	0,123 0	0,110 0	0,109 6	0,106 2	0,002 1
45	цианистый водород	0,317 5	0,276 5	0,275 1	0,264 4	0,007 6
46	моноксид углерода	0,025 8	0,021 7	0,021 5	0,020 3	0,001 0
47	карбонилсульфид	0,121 1	0,111 4	0,111 0	0,108 4	0,005 4
48	сероуглерод	0,218 2	0,195 8	0,195 1	0,189 4	0,009 8
49	гелий	–0,01	–0,01	–0,01	–0,01	0,025 0
50	неон	–0,01	–0,01	–0,01	–0,01	0,025 0
51	аргон	0,030 7	0,027 3	0,027 2	0,026 2	0,001 0
52	азот	0,021 4	0,017 0	0,016 9	0,015 6	0,001 0
53	кислород	0,031 1	0,027 6	0,027 5	0,026 5	0,001 0
54	диоксид углерода	0,082 1	0,075 2	0,074 9	0,073 0	0,002 0
55	диоксид серы	0,157 9	0,140 6	0,140 0	0,135 6	0,003 5
Примечание – Значения s_j и $u(s_j)$, приведенные выше, относятся к давлению p_0 равному 101,325 кПа.						

Таблица 3 – Высшая молярная теплота сгорания для компонентов природного газа при различных стандартных температурах сгорания для идеального газа

<i>j</i>	Компонент	Высшая теплота сгорания $[(Hc)_G^0](t_1)$ Дж·моль ⁻¹ идеального газа при различных стандартных температурах					<i>u</i> (Hc)
		0 °C	15 °C	15,55 °C	20 °C	25 °C	
1	метан	892,92	891,51	891,46	891,05	890,58	0,19
2	этан	1 564,35	1 562,14	1 562,06	1 561,42	1 560,69	0,51
3	пропан	2 224,03	2 221,10	2 220,99	2 220,13	2 219,17	0,51
4	<i>n</i> -бутан	2 883,35	2 879,76	2 879,63	2 878,58	2 877,40	0,72
5	2-метилпропан	2 874,21	2 870,58	2 870,45	2 869,39	2 868,20	0,72
6	<i>n</i> -пентан	3 542,91	3 538,60	3 538,45	3 537,19	3 535,77	0,23
7	2-метилбутан	3 536,01	3 531,68	3 531,52	3 530,25	3 528,83	0,23
8	2,2-диметилпропан	3 521,75	3 517,44	3 517,28	3 516,02	3 514,61	0,25
9	<i>n</i> -гексан	4 203,24	4 198,24	4 198,06	4 196,60	4 194,95	0,32
10	2-метилпентан	4 195,64	4 190,62	4 190,44	4 188,97	4 187,32	0,53
11	3-метилпентан	4 198,27	4 193,22	4 193,04	4 191,56	4 189,90	0,53
12	2,2-диметилбутан	4 185,86	4 180,83	4 180,65	4 179,17	4 177,52	0,48
13	2,3-диметилбутан	4 193,68	4 188,61	4 188,43	4 186,94	4 185,28	0,46
14	<i>n</i> -гептан	4 862,88	4 857,18	4 856,98	4 855,31	4 853,43	0,67
15	<i>n</i> -октан	5 522,41	5 516,01	5 515,78	5 513,90	5 511,80	0,76
16	<i>n</i> -нонан	6 182,92	6 175,82	6 175,56	6 173,48	6 171,15	0,81
17	<i>n</i> -декан	6 842,69	6 834,90	6 834,62	6 832,33	6 829,77	0,87
56	<i>n</i> -ундекан	7 502,22	7 493,73	7 493,42	7 490,93	7 488,14	1,54
57	<i>n</i> -додекан	8 162,43	8 153,24	8 152,91	8 150,21	8 147,19	1,13
59	<i>n</i> -тетрадекан	9 481,71	9 471,12	9 470,73	9 467,63	9 464,15	1,32
60	<i>n</i> -пентадекан	10 141,65	10 130,23	10 129,82	10 126,52	10 122,82	1,44
18	этен	1 413,55	1 412,12	1 412,07	1 411,65	1 411,18	0,21
19	пропен	2 061,57	2 059,43	2 059,35	2 058,73	2 058,02	0,34
20	1-бутен	2 721,57	2 718,71	2 718,60	2 717,76	2 716,82	0,39
21	<i>цис</i> -2-бутен	2 714,88	2 711,94	2 711,83	2 710,97	2 710,00	0,50
22	<i>транс</i> -2-бутен	2 711,09	2 708,26	2 708,16	2 707,33	2 706,40	0,47
23	2-метилпропен	2 707,88	2 702,06	2 701,96	2 701,13	2 700,20	0,42

Окончание таблицы 3

<i>j</i>	Компонент	Высшая теплота сгорания $[(Hc)_G^0](t_1)$ Дж·моль ⁻¹ идеального газа при различных стандартных температурах					<i>u</i> (Hc)
		0 °C	15 °C	15,55 °C	20 °C	25 °C	
24	1-пентен	3 381,32	3 377,76	3 377,63	3 376,59	3 375,42	0,73
25	пропадиен	1 945,26	1 943,97	1 943,92	1 943,54	1 943,11	0,60
26	1,2-бутадиен	2 597,15	2 595,12	2 595,05	2 594,46	2 593,79	0,40
27	1,3-бутадиен	2 544,14	2 542,11	2 542,03	2 541,44	2 540,77	0,41
28	этин	1 301,86	1 301,37	1 301,35	1 301,21	1 301,05	0,32
29	циклопентан	3 326,14	3 322,19	3 322,05	3 320,89	3 319,59	0,36
30	метилциклопентан	3 977,05	3 972,46	3 972,29	3 970,95	3 969,44	0,56
31	этилциклопентан	4 637,20	4 631,93	4 631,74	4 630,20	4 628,47	0,71
32	циклогексан	3 960,68	3 956,02	3 955,85	3 954,49	3 952,96	0,32
33	метилциклогексан	4 609,33	4 604,08	4 603,89	4 602,36	4 600,64	0,71
34	этилциклогексан	5 272,76	5 266,90	5 266,69	5 264,97	5 263,05	0,95
35	бензол	3 305,12	3 302,90	3 302,81	3 302,16	3 301,43	0,27
36	толуол	3 952,77	3 949,83	3 949,72	3 948,86	3 947,89	0,51
37	этилбензол	4 613,16	4 609,54	4 609,40	4 608,34	4 607,15	0,66
38	о-ксилол	4 602,18	4 598,64	4 598,52	4 597,48	4 596,31	0,76
39	метанол	766,60	765,09	765,03	764,59	764,09	0,13
40	метантиол	1 241,64	1 240,28	1 240,23	1 239,84	1 239,39	0,32
41	водород	286,64	286,15	286,13	285,99	285,83	0,02
42	вода (см. Примечание 3)	45,064	44,431	44,408	44,222	44,013	0,004
43	сероводород	562,93	562,38	562,36	562,19	562,01	0,23
44	аммиак	384,57	383,51	383,47	383,16	382,81	0,18
45	цианистый водород	671,92	671,67	671,66	671,58	671,50	1,26
46	моноксид углерода	282,80	282,91	282,91	282,95	282,98	0,06
47	карбонилсульфид	548,01	548,14	548,15	548,19	548,23	0,24
48	сероуглерод	1 104,05	1 104,32	1 104,33	1 104,40	1 104,49	0,43
Примечание 1. Все значения $[(Hc)_G^0](t_1)$ для $t_1 = 25$ °C взяты из [1], за исключением метана ($j = 1$), воды (см. примечание 3) и <i>n</i>-алканов C₁₁ - C₁₅). Значения для $t_1 = 20$ °C, 15,55 °C, 15 °C и 0 °C получены путем пересчета из соответствующих значений при 25 °C. Примечание 2. Не равная нулю теплота сгорания воды ($j = 42$) выведена формально из определения высшей теплоты сгорания при условии конденсации до жидкого состояния всего водяного пара в продуктах горения. Таким образом, любой присутствующий водяной пар в газе вносит свой вклад скрытой теплоты испарения в высшую теплоту сгорания смеси. Значения стандартной энтальпии испарения воды приведены в таблице А.5 приложения А.							

Приложение А

(обязательное)

Значения вспомогательных констант

А.1 Газовая постоянная

Значение и стандартная неопределенность молярной газовой постоянной R в соответствии с действующей рекомендацией [2], приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 – Молярная газовая постоянная

Молярная газовая постоянная R Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Стандартная неопределенность $u(R)$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
8,314 462 1	0,000 007 5

А.2 Атомные массы элементов

Значение атомной массы в кг·кмоль⁻¹ каждого из элементов: углерод, водород, азот, кислород и сера необходимо для вычислений по формуле (25). Эти значения в соответствии с рекомендаций [3] приведены в таблице А.2.

Таблица А.2 – Атомные массы элементов

Элемент	Атомная масса A , кг·кмоль ⁻¹	Стандартная неопределенность $u(A)$, кг·кмоль ⁻¹
углерод С	12,010 7	0,000 4
водород Н	1,007 94	0,000 035
азот N	14,006 7	0,000 1
кислород О	15,999 4	0,000 15
сера S	32,065	0,002 5
гелий He	4,002 602	0,000 001
неон Ne	20,179 7	0,000 3
аргон Ar	39,948	0,000 5

А.3 Свойства сухого воздуха

Значение молярной массы сухого воздуха фиксированного стандартного состава, округленное до пятого знака после запятой, приведено в таблице А.3 [4].

Таблица А.3 – Молярная масса сухого воздуха

Молярная масса M_{air} , кг·кмоль ⁻¹	Стандартная неопределенность $u(M_{\text{air}})$, кг·кмоль ⁻¹
28,965 46	0,000 17

Указанная стандартная неопределенность выведена исключительно из известных неопределенностей значений молярной массы составляющих компонентов сухого воздуха. Допуск на неопределенность по составу не сделан, т.е. состав воздуха взят для настоящего стандарта, как точный.

Значения коэффициента сжимаемости сухого воздуха стандартного состава при различных стандартных условиях измерений приведены в таблице А.4.

Таблица А.4 – Коэффициент сжимаемости сухого воздуха при различных стандартных условиях

Стандартные условия	Коэффициент сжимаемости Z_{air}	Стандартная неопределенность $u(Z_{\text{air}})$
0 °С, 101,325 кПа	0,999 419	0,000 015
15 °С, 101,325 кПа	0,999 595	0,000 015
15,55 °С, 101,325 кПа	0,999 601	0,000 015
20 °С, 101,325 кПа	0,999 645	0,000 015

Каждое из этих значений вычислено в соответствии с формулой GERG-2004 [5] и [6]. Для трех самых высоких температур значения согласованы с недавними данными по составу CIPM-2007 [4] в пределах 2 - 3 частей на миллион, но этот состав недостоверен при 0 °С. Значения стандартной неопределенности взяты непосредственно из [4].

А.4 Стандартная энтальпия испарения воды

Значения стандартной молярной энтальпии испарения воды требуется для каждого из пяти обычно используемых стандартных условий сгорания, чтобы облегчить вычисления разности между высшей и низшей (молярной) теплоты сгорания идеального газа для каждого компонента. Должны использоваться значения, приведенные в таблице А.5, которые были вычислены на основе справочных материалов [7] и [8].

Таблица А.5 –Стандартная энтальпия испарения воды

Температура °С	Энтальпия испарения L^0 , кДж·моль ⁻¹	Стандартная неопределенность $u(L^0)$, кДж·моль ⁻¹
0	45,064	0,004
15	44,431	0,004
15,55 (60 °F)	44,408	0,004
20	44,222	0,004
25	44,013	0,004

Приложение В (обязательное)

Формулы вычисления неопределенности

В.1 Общие положения

Формулы, приведенные в данном приложении, должны использоваться в вычислениях неопределенности для тех показателей, которые можно вычислить в соответствии с настоящим стандартом. Поскольку характеристики и связанные с ними неопределенности для идеального газа вряд ли потребуются в качестве конечного результата, в данном приложении приведены формулы для реального газа.

В том случае, если потребуется неопределенность, связанная с показателем идеального газа, ее можно получить, подставив в соответствующую формулу $s = 0$ и $u(s) = 0$.

В.2 Молярная масса

$$u^2(M) = \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N M_i \cdot M_j \cdot u(x_i) \cdot u(x_j) \cdot r(x_i, x_j) \right) + \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N M_i \cdot M_j \cdot u(x_i) \cdot u(x_j) \cdot r(M_i, M_j) \right) \quad (\text{B.1})$$

В.3 Суммирующий множитель

$$u^2(s) = \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N s_i \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot s_j \cdot u(x_j) \right) + \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i) \quad (\text{B.2})$$

В.4 Коэффициент сжимаемости

$$u^2(Z) = 4 \cdot s^2 \cdot \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N s_i \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot s_j \cdot u(x_j) \right) + \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i) \quad (\text{B.3})$$

В.5 Высшая молярная теплота сгорания

$$u^2((Hc)_G) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [(Hc)_G^0]_i \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot [(Hc)_G^0]_j + u(x_j) + \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2([(Hc)_G^0]_j) \quad (\text{B.4})$$

В.6 Высшая массовая теплота сгорания

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{u((Hm)_G)}{(Hm)_G} \right) &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{[(Hc)_G^0]}{(Hc)_G} - \frac{M_i}{M} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot \left(\frac{[(Hc)]_G^0}{(Hc)_G} - \frac{M_i}{M} \right) \cdot u(x_j) + \\
 &\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2([(Hc)_G^0])}{(Hc)_G^2} + \\
 &\frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot x_j \cdot u(M_j)}{M^2}
 \end{aligned} \tag{B.5}$$

В.7 Высшая объемная теплота сгорания

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

В.8 Низшая молярная теплота сгорания

$$\begin{aligned}
 u^2((Hc)_N) &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left([Hc]_G^0 \right)_i - \frac{L^0}{2} \cdot b_i \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot \left([Hc]_G^0 \right)_j - \frac{L^0}{2} \cdot b_j \right) \cdot u(x_j) + \\
 &\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2([(Hc)_G^0]_i) + \left(\frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot b_i}{2} \right)^2 \cdot u^2(L^0)
 \end{aligned} \tag{B.8}$$

В.9 Низшая массовая теплота сгорания

$$\left(\frac{u((Hm)_N)}{(Hm)_N} \right) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{\left([(Hc)_G^0]_i - \frac{L^0}{2} \cdot b_i \right)}{(Hc)_N} - \frac{M_i}{M} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot$$

$$\left(\frac{\left([(Hc)_G^0]_j - \frac{L^0}{2} \cdot b_j \right)}{(Hc)_N} - \frac{M_j}{M} \right) \cdot u(x_j) + \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2([(Hc)_G^0]_i)}{(Hc)_N^2} +$$

$$\frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot x_j \cdot u(M_j)}{M^2} + \left(\frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot b_i}{2 \cdot (Hc)_N} \right)^2 \cdot u^2(L^0) \quad (B.9)$$

В.10 Низшая объемная теплота сгорания

$$\left(\frac{u((Hv)_N)}{(Hv)_N} \right) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{\left([(Hc)_G^0]_i - \frac{L^0}{2} \cdot b_i \right)}{(Hc)_N} + \frac{2 \cdot s_i \cdot s}{Z} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot$$

$$\left(\frac{\left([(Hc)_G^0]_j - \frac{L^0}{2} \cdot b_j \right)}{(Hc)_N} - \frac{2 \cdot s_j \cdot s}{Z} \right) \cdot u(x_j) + \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2([(Hc)_G^0]_i)}{(Hc)_N^2} +$$

$$\frac{4 \cdot s^2 \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \left(\frac{u(R)}{R} \right)^2 + \left(\frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot b_i}{2 \cdot (Hc)_N} \right) \cdot u^2(L^0) \quad (B.10)$$

В.11 Плотность

$$\begin{aligned}
\left(\frac{u(D)}{D}\right)^2 = & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{M_i}{M} + \frac{2 \cdot s_i \cdot s}{Z} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \left(\frac{M_j}{M} + \frac{2 \cdot s_j \cdot s}{Z} \right) + \\
& \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot u(M_j) \cdot x_j}{M^2} + \\
& \frac{4 \cdot s^2 \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \left(\frac{u(R)}{R} \right)^2
\end{aligned} \tag{B.11}$$

В.12 Относительная плотность

$$\begin{aligned}
\left(\frac{u(G)}{G}\right)^2 = & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{M_i}{M} + \frac{2 \cdot s_i \cdot s}{Z} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot \left(\frac{M_j}{M} + \frac{2 \cdot s_j \cdot s}{Z} \right) \cdot u(x_j) + \\
& \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot u(M_j) \cdot x_j}{M^2} + \\
& \frac{4 \cdot s^2 \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \left(\frac{u(M_{\text{air}})}{M_{\text{air}}} \right)^2 + \left(\frac{u(Z_{\text{air}})}{Z_{\text{air}}} \right)^2
\end{aligned} \tag{B.12}$$

В.13 Число Воббе высшее

$$\begin{aligned}
\left(\frac{u(W_G)}{W_G}\right)^2 = & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{[(Hc)_G^0]_i}{(Hc)_G} + \frac{s_i \cdot s}{Z} - \frac{M_i}{2 \cdot M} \right) \cdot u(x_i) \cdot \\
& r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \left(\frac{[(Hc)_G^0]_j}{(Hc)_G} + \frac{s_j \cdot s}{Z} - \frac{M_j}{2 \cdot M} \right) + \\
& \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2[(Hc)_G^0]_i}{(Hc)_G^2} + \frac{s^2 \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \\
& \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=2}^N x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot u(M_j) \cdot x_j}{4 \cdot M^2} + \\
& \left(\frac{u(R)}{R} \right)^2 + \left(\frac{u(M_{\text{air}})}{2 \cdot M_{\text{air}}} \right)^2 + \left(\frac{u(Z_{\text{air}})}{2 \cdot Z_{\text{air}}} \right)^2
\end{aligned} \tag{B.13}$$

В.14 Число Воббе низшее

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{u(W_N)}{W_N} \right)^2 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{[(Hc)_G^0]_i - \frac{L^0}{2} \cdot b_i}{(Hc)_N} + \frac{s_i \cdot s}{Z} - \frac{M_i}{2 \cdot M} \right) \cdot u(x_i) \cdot \\
 &r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \left(\frac{[(Hc)_G^0]_j - \frac{L^0}{2} \cdot b_j}{(Hc)_N} + \frac{s_j \cdot s}{Z} - \frac{M_j}{2 \cdot M} \right) + \\
 &\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2[(Hc)_G^0]_i}{(Hc)_N^2} + \frac{s^2 \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \\
 &\frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=2}^N x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot u(M_j) \cdot x_j}{4 \cdot M^2} + \\
 &\left(\frac{u(R)}{R} \right)^2 + \left(\frac{u(M_{\text{air}})}{2 \cdot M_{\text{air}}} \right)^2 + \left(\frac{u(Z_{\text{air}})}{2 \cdot Z_{\text{air}}} \right)^2 + \left(\frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot b_i}{2(Hc)_N} \right)^2 \cdot u^2(L^0)
 \end{aligned} \tag{B.14}$$

Приложение С

(справочное)

Коэффициенты пересчета единиц величин

С.1 Общие положения

В некоторых известных задачах значения величин, рассматриваемых в настоящем стандарте, требуются в единицах измерения, отличающихся от Международной системы единиц СИ, используемых в основном тексте. В таких случаях для преобразования величин из единиц системы СИ, приведенных в основном тексте, в те же самые величины в единицах требующейся системы измерения, необходимо использовать числовые коэффициенты.

Чтобы получить значение величины в другой системе единиц из значения величины в единицах СИ, это значение делят на коэффициент пересчета, приведенный в таблицах, используя обычные правила округления, и представляют результат с указанной точностью.

Коэффициенты пересчета, приведенные обычным шрифтом, являются приближенными, но достаточно точными для целей настоящего стандарта, когда значения в единицах СИ, полученные методом для особых случаев (11.5.4), нужно преобразовать в единицы другой системы (не СИ) и представить с указанной точностью после округления. Коэффициенты пересчета, приведенные курсивом, являются точными.

Коэффициенты пересчета для показателей, вычисленных на основе объема, применяются только, если показатель, выраженный в единицах СИ и в других единицах, относится в одном и тем же давлению и температуре.

С.2 Значения молярной теплоты сгорания

Таблица С.1

Единица системы СИ	Единица другой системы	Коэффициент пересчета	Точность округления
кДж·моль ⁻¹	ВТУ _{IT} ·фунт-моль ⁻¹	<i>0,002 326</i>	1

С.3 Значения массовой теплоты сгорания

Таблица С.2

Единица системы СИ	Единица другой системы	Коэффициент пересчета	Точность округления
МДж·кг ⁻¹	ВТУ _{IT} фунт ⁻¹	<i>0,002 326</i>	1

С.4 Значения объемной теплоты сгорания и числа Воббе

Таблица С.3

Единица системы СИ	Единица другой системы	Коэффициент пересчета	Точность округления
МДж·м ⁻³	кВтч·м ⁻³	3,6	0,001
	ВТУ _{IT} фунт ⁻³	0,037 258 9	0,1

С.5 Плотность

Таблица С.4

Единица системы СИ	Единица другой системы	Коэффициент пересчета	Точность округления
кг·м ⁻³	фунт·фут ⁻³	16,018 46	0,000 01

Приложение D

(справочное)

Примеры вычислений

D.1 Общие положения

В данном приложении даны примеры вычислений показателей, включенных в настоящий стандарт. Эти примеры обеспечивают подтвержденные валидацией результаты, которые можно использовать для верификации выполнения методов. Чтобы облегчить верификацию того или иного метода и обеспечить отсутствие погрешностей округления, которые искажают конечный результат, оставляют знаков после запятой на каждом промежуточном этапе больше, чем строго требуется.

Кроме того, в качестве необязательного приложения к настоящему стандарту можно загрузить крупноформатную таблицу Excel® ISO6976examples.xlsx, по которой можно проверить примеры более детально, см. ссылку <http://standards.iso.org/iso/>.

D.2 Пример 1: Простая смесь из пяти компонентов

D.2.1 Общие положения

В данном примере вычислений результаты промежуточных этапов расчетов ограниченного набора показателей представлены для простой газовой смеси из пяти компонентов. Смесь по необходимости упрощена так, чтобы ограничить размер матриц, содержащих значения элементов $r(x_i, x_j)$ и $r(M_i, M_j)$. Показатели вычисляют при стандартных условиях сгорания 15 °С и 101,325 кПа, и стандартных условиях измерений 15 °С и 101,325 кПа.

D.2.2 Анализ состава

В отчете по измерению молярной доли компонентов в пробе природного газа представлена следующая информация для нормализованного состава (округленного до шестого знака после запятой) и связанных с ним неопределенностей:

Компонент	x_i	$u(x_i)$
метан	0,933 212	0,000 346
этан	0,025 656	0,000 243
пропан	0,015 368	0,00 148
азот	0,010 350	0,000 195
диоксид углерода	0,015 414	0,000 111
сумма	1,000 00	

D.2.3 Вычисление молярной массы

Компонент	x_i	M_i	$x_i \cdot M_i$
метан	0,933 212	16,042 46	14,971 016 2
этан	0,025 656	30,069 04	0,771 451 3
пропан	0,015 368	44,095 62	0,677 661 5
азот	0,010 350	28,013 40	0,289 938 7
диоксид углерода	0,015 414	44,009 50	0,678 362 4
сумма	1,000 00		17,388 430 1

По формуле (5) – молярная масса $M=17,388\ 430\ \text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$.

D.2.4 Вычисление молярного объема реального газа

Компонент	x_i	S_i	$x_i \cdot S_i$
метан	0,933 212	0,044 52	0,041 546 6
этан	0,025 656	0,091 90	0,002 357 8
пропан	0,015 368	0,134 40	0,002 065 5
азот	0,010 350	0,017 00	0,000 176 0
диоксид углерода	0,015 414	0,075 20	0,001 159 1
сумма	1,000 00		0,047 305 0

$$p_2 = 10,325\ \text{кПа}$$

$$p_0 = 10,325\ \text{кПа}$$

по формуле (1)

— коэффициент сжимаемости $Z = 0,997\ 762\ 24$

по формуле (B.7)

— суммирующий множитель $s = 0,047\ 305$

$$T_2 = 288,15\ \text{К}$$

из А.1

— газовая постоянная $R = 8,314\ 462\ 1\ \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$

по формуле (11)

— молярный объем $V = 0,023\ 591\ 917\ \text{м}^3\cdot\text{моль}^{-1}$.

D.2.5 Вычисление высшей молярной теплоты сгорания

Компонент	x_i	$((Hc)_G^0)$	$x_i \cdot ((Hc)_G^0)_i$
метан	0,933 212	891,51	831,967 830 1
этан	0,025 656	1 562,14	40,078 263 8
пропан	0,015 368	2 221,10	34,133 864 8
азот	0,010 350	0,00	0,000
диоксид углерода	0,015 414	0,00	0,000
сумма	1,000 00		906,179 958 8

По формуле (2) — высшая теплота сгорания $(Hc)_G = 906,179\,959$ кДж·моль⁻¹.

D.2.6 Вычисление неопределенности высшей молярной теплоты сгорания

Компонент	$((Hc)_G^0)_i$	$u(x_i)$	$((Hc)_G^0)_i \cdot u(x_i)$	$[(Hc)_G^0)_i \cdot u(x_i)]^2$
метан	891,51	0,000 346	0,308 462 46	0,095 149 089
этан	1 562,14	0,000 243	0,379 600 02	0,144 096 175
пропан	2 221,10	0,00 148	0,328 772 80	0,108 058 679
азот	0,00	0,000 195	0,000 000 00	0,000 000 00
диоксид углерода	0,00	0,000 111	0,000 000 00	0,000 000 00
сумма				0,347 303 943

	$r(x_i, x_j)$				
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	N ₂	CO ₂
CH ₄	1	0	0	0	0
C ₂ H ₆	0	1	0	0	0
C ₃ H ₈	0	0	1	0	0
N ₂	0	0	0	1	0
CO ₂	0	0	0	0	1

Компонент	x_i	x_i^2	$u((Hc)_G^0)_i$	$u^2((Hc)_G^0)_i$	$x_i^2 \cdot u^2((Hc)_G^0)_i$
метан	0,933 212	0,870 884 637	0,19	0,036 1	0,031 438 935
этан	0,025 656	0,000 658 230	0,51	0,260 1	0,000 171 206
пропан	0,015 368	0,000 236 275	0,51	0,260 1	0,000 061 429
азот	0,010 350	0,000 107 123	0,00	0,000 0	0,000 000 000
диоксид уг- лерода	0,015 414	0,000 237 591	0,00	0,000 0	0,000 000 000
сумма	1,000 00				0,031 671 570

По формуле (B.4) — $u^2((Hc)_G) = 0,347\,303\,943 + 0,031\,671\,570 = 0,378\,975\,513$
 $u((Hc)_G) = 0,615\,609\,872 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
 $U((Hc)_G) = 1,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (используют коэффициент охвата
 $k = 2$ и выражают результат с точностью до двух
значущих цифр)

D.2.7 Вычисление высшей массовой теплоты сгорания

Из D.2.5 — $(Hc)_G = 906,179\,959 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
из D.2.3 — $M = 17,388\,430 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$
По формуле (4) — высшая массовая теплота сгорания
 $(Hm)_G = 52,113\,961 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$.

D.2.8 Вычисление неопределенности высшей массовой теплоты сгорания

Компонент	$\left((Hc)_G^0\right)_I / (Hc)_G$	M_i / M	$\left[\left((Hc)_G^0\right) / (Hc)_G\right] - \left[M_i / M\right]$	$u\left(x_i\right)$	{значение из столбца 4}· $u\left(x_i\right)$	{значение из столбца 6} ² ·10 ⁸
метан	0,983 811 2	0,922 593 9	0,061 217 3	0,000 346	0,000 021 2	0,044 864
этан	1,723 873 9	1,729 255 6	-0,005 381 7	0,000 243	-0,000 001 3	0,000 171
пропан	2,451 058 4	2,535 917 3	-0,084 858 9	0,00 148	-0,000 012 6	0,015 773
азот	0,000 000 0	1,611 036 8	-1,611 036 8	0,000 195	-0,000 314 2	9,869 159
диоксид угле- рода	0,000 000 0	2,53 964 6	-2,530 964 6	0,000 111	-0,000280 9	7,892 564
сумма						17,822 531

Примечание – Предполагается, что корреляционная матрица $r\left(x_i,x_j\right)$ такая же как в D.2.6.

Компонент	x_i	x_i^2	$u\left((Hc)_G^0\right)_I$	$u^2\left((Hc)_G^0\right)_I$	$x_i^2 \cdot u^2\left((Hc)_G^0\right)_I$	$x_i^2 \cdot u^2\left((Hc)_G^0\right)_I / \left((Hc)_G\right)^2 \cdot 10^8$
метан	0,933 212	0,870 884 637	0,19	0,036 1	0,031 438 935	3,828 591
этан	0,025 656	0,000 658 230	0,51	0,260 1	0,000 171 206	0,020 849
пропан	0,015 368	0,000 236 275	0,51	0,260 1	0,000 061 429	0,007 481
азот	0,010 350	0,000 107 123	0,00	0,000 0	0,000 000 000	0,000 000
диоксид углерода	0,015 414	0,000 237 591	0,00	0,000 0	0,000 000 000	0,000 000
сумма	1,000 00				0,031 671 570	3,856 921

	$r(M_i, M_j)$.				
	метан	этан	пропан	азот	диоксид углерода
метан	1,000 000 000 000 0	0,996 804 383 768 0	0,994 233 563 614 8	0,000 000 000 000 0	0,755 086 685 092 8
этан	0,996 804 383 768 0	1,000 000 000 000 0	0,999 622 547 547 1	0,000 000 000 000 0	0,773 784 772 303 5
пропан	0,994 233 563 614 8	0,999 622 547 547 1	1,000 000 000 000 0	0,000 000 000 000 0	0,779 072 967 793 4
азот	0,000 000 000 000 0	0,000 000 000 000 0	0,000 000 000 000 0	1,000 000 000 000 0	0,000 000 000 000 0
диоксид углерода	0,755 086 685 092 8	0,773 784 772 303 5	0,779 072 967 793 4	0,000 000 000 000 0	1,000 000 000 000 0

Компонент	x_i	$u(M_i)$	$x_i \cdot u(M_i)$	$[x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot x_j \cdot u(M_j)] / M^2$
метан	0,933 212	0,000 423 79	0,000 395 5	
этан	0,025 656	0,000 827 10	0,000 021 2	
пропан	0,015 368	0,001 232 23	0,000 018 9	
азот	0,010 350	0,000 200 00	0,000 002 1	
диоксид углерода	0,015 414	0,000 500 00	0,000 007 7	
сумма	1,000 00			0,064 425 · 10 ⁻⁸

По формуле (В.5) — $[u((Hm)_G)/(Hm)_G]^2 = [17,822\,531 + 3,956\,921 + 0,064\,425] \cdot 10^{-8} = 21,743\,877 \cdot 10^{-8}$

$$u((Hm)_G) = [21,743\,877 \cdot 10^{-8} \cdot (52,113\,961)^2]^{1/2} = 0,024\,301 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$$

$$U((Hm)_G) = 0,049 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ (используют коэффициент охвата 2 и выражают результат с точностью до двух значащих}$$

цифр)

D.2.9 Вычисление высшей объемной теплоты сгорания реального газа

Из D.2.5 — $(H_c)_G = 906,179\,959 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

из D.2.4 — $V = 0,023\,591\,917 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$

по формуле (10) — $(H_V)_G = 38,410\,611 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$.

D.2.10 Вычисление неопределенности высшей объемной теплоты сгорания

Компонент	$((Hc)_G^0)_I / (Hc)_G$	$2 \cdot s_i \cdot s / Z$	$[(Hc)_G^0 / (Hc)_G] + [2 \cdot s_i \cdot s / Z]$	$u(x_i)$	$\{[(Hc)_G^0 / (Hc)_G] + [2 \cdot s_i \cdot s / Z]\} \cdot u(x_i)$	{значение из столбца 6} $\cdot 10^8$
метан	0,983 811 2	0,004 221 5	0,988 032 7	0,000 346	0,000 341 859	11,686 779
этан	1,723 873 9	0,008 714 2	1,732 588 1	0,000 243	0,000 421 019	17,725 692
пропан	2,451 058 4	0,012 744 1	2,463 802 5	0,00 148	0,000 364 643	13,296 435
азот	0,000 000 0	0,001 612 0	0,001 612 0	0,000 195	0,000 000 314	0,000 010
диоксид углерода	0,000 000 0	0,007 130 6	0,007 130 6	0,000 111	0,000 000 791	0,000 063
сумма	Примечание – Предполагают, что корреляционная матрица $r(x_i, x_j)$ такая же как в D.2.6.					42,708 979

Компонент	x_i	x_i^2	$u((Hc)_G^0)_I$	$u^2((Hc)_G^0)_I$	$x_i^2 \cdot u^2((Hc)_G^0)_I$	$x_i^2 \cdot u^2((Hc)_G^0)_I / ((Hc)_G^0)^2 \cdot 10^8$
метан	0,933 212	0,870 884 637	0,19	0,036 1	0,031 438 935	3,828 591
этан	0,025 656	0,000 658 230	0,51	0,260 1	0,000 171 206	0,020 849
пропан	0,015 368	0,000 236 275	0,51	0,260 1	0,000 061 429	0,007 481
азот	0,010 350	0,000 107 123	0,00	0,000 0	0,000 000 000	0,000 000
диоксид углерода	0,015 414	0,000 237 591	0,00	0,000 0	0,000 000 000	0,000 000
сумма	1,000 00				0,031 671 570	3,856 921

Компонент	x_i	$u(s_i)$	$x_i \cdot u^2(s_i) \cdot 10^8$	$4 \cdot s^2 \cdot x_i^2 \cdot u^2(s_i) / Z^2 \cdot 10^8$
метан	0,933 212	0,000 5	21,772 212	0,195 758
этан	0,025 656	0,001 1	0,079 646	0,000 716
пропан	0,015 368	0,001 6	0,060 461	0,000 544
азот	0,010 350	0,001 0	0,010 712	0,000 096
диоксид углерода	0,015 414	0,002 0	0,095 037	0,000 854
сумма	1,000 00			0,197 968

Из А.1
$$— [u(R) / R^2] = 0,000\,081\,4 \cdot 10^{-8}$$

По формуле (В.6)
$$— [u(Hv)_G / Hv]^2 = [42,708\,979 + 3,856\,921 + 0,197\,968 + 0,000\,081] \cdot 10^{-8} = 46,763\,949 \cdot 10^{-8}$$

$$u(Hv)_G = [46,763\,949 \cdot 10^{-8} \cdot (38,410\,611)^2]^{1/2} = 0,026\,267 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$$

$U(Hv)_G = 0,053 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$ (используют коэффициент охвата 2 и выражают результат с точностью до двух значащих цифр).

D.3 Пример 2: Простая смесь, содержащая водяной пар

D.3.1 Общие положения

В данном примере выполняются те же процедуры и используется та же форма выражения, как в примере 1, а отличия заключаются в том, что из простой пятикомпонентной смеси здесь исключен пропан, а вместо него содержится водяной пар с известным значением молярной доли. Кроме того, стандартные условия сгорания и стандартные условия измерений изменены на 15,55 °C (60 °F) и 101,325 кПа.

D.3.2 Анализ состава

В отчете по измерению молярной доли компонентов в пробе природного газа представлена следующая информация для нормализованного состава (округленного до шестого знака после запятой) и связанных с ним неопределенностей:

Компонент	x_i	$u(x_i)$
метан	0,931 819	0,000 350
этан	0,025 618	0,000 243
азот	0,010 335	0,00 195
диоксид углерода	0,015 391	0,000 111
вода	0,016 837	0,000 162
сумма	1,000 00	

D.3.3 Вычисление молярной массы

Компонент	x_i	M_i	$x_i \cdot M_i$
метан	0,931 819	16,042 46	14,948 669 0
этан	0,025 618	30,069 04	0,770 308 7
азот	0,010 335	28,013 40	0,289 518 5
диоксид углерода	0,015 391	44,009 50	0,677 350 2
вода	0,016 837	18,015 28	0,303 323 3
сумма	1,000 00		16,989 169 7

По формуле (7) – молярная масса $M=16,989\ 170\ \text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$.

D.3.4 Вычисление молярного объема реального газа

Компонент	x_i	S_i	$x_i \cdot S_i$
метан	0,931 819	0,044 37	0,041 344 8
этан	0,025 618	0,091 60	0,002 346 6
азот	0,010 335	0,016 90	0,000 174 7
диоксид углерода	0,015 391	0,074 90	0,001 152 8
вода	0,016 837	0,254 60	0,004 286 7
сумма	1,000 00		0,049 305 6

$$p_2 = 10,325 \text{ кПа}$$

$$p_0 = 10,325 \text{ кПа}$$

по формуле (1)

— коэффициент сжимаемости $Z = 0,997\,569\,0$

по формуле (B.7)

— суммирующий множитель $s = 0,049\,306$

$$T_2 = 288,706 \text{ К}$$

из А.1

— газовая постоянная $R = 8,314\,462\,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$

по формуле (11)

— молярный объем $V = 0,023\,632\,824 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.**D.3.5 Вычисление высшей молярной теплоты сгорания**

Компонент	x_i	$((Hc)_G^0)$	$x_i \cdot ((Hc)_G^0)_i$
метан	0,931 819	891,460	830,679 365 7
этан	0,025 618	1562,060	40,016 853 1
азот	0,010 335	0,00	0,000
диоксид углерода	0,015 391	0,00	0,000
вода	0,016 837	44,408	0,747 697 5
сумма	1,000 00		871,443 916 3

По формуле (2) — высшая теплота сгорания $(Hc)_G = 871,443\,916 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

D.3.6 Вычисление неопределенности высшей молярной теплоты сгорания

Компонент	$((Hc)_G^0)_i$	$u(x_i)$	$((Hc)_G^0)_i \cdot u(x_i)$	$[(Hc)_G^0)_i \cdot u(x_i)]^2$
метан	891,460	0,000 350	0,312 011 00	0,097 350 864
этан	1 562,060	0,000 243	0,379 580 58	0,144 081 417
азот	0,00	0,00 195	0,000 000 00	0,000 000 00
диоксид углерода	0,00	0,000 111	0,000 000 00	0,000 000 00
вода	44,408	0,000 162	0,007 194 10	0,000 051 755
сумма				0,241 484 036

	$r(x_i, x_j)$				
	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂	CO ₂	H ₂ O
CH ₄	1	0	0	0	0
C ₂ H ₆	0	1	0	0	0
N ₂	0	0	1	0	0
CO ₂	0	0	0	1	0
H ₂ O	0	0	0	0	1

Компонент	x_i	x_i^2	$u((Hc)_G)_I$	$u^2((Hc)_G)_I$	$x_i^2 \cdot u^2((Hc)_G)_I$
метан	0,931 819	0,868 286 649	0,190	0,036 10	0,031 345 148
этан	0,025 618	0,000 656 282	0,510	0,260 10	0,000 170 699
азот	0,010 335	0,000 106 812	0,000	0,000 00	0,000 000 000
диоксид уг- лерода	0,015 391	0,000 236 883	0,000	0,000 00	0,000 000 000
вода	0,016 837	0,000 283 485	0,004	0,000 02	0,000 000 005
сумма	1,000 00				0,031 515 852

По формуле (B.4) — $u^2((Hc)_G) = 0,241\,484\,036 + 0,031\,515\,852 = 0,272\,999\,888$
 $u((Hc)_G) = 0,522\,493\,911 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
 $U((Hc)_G) = 1,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (используют коэффициент охвата
 $k = 2$ и выражают результат с точностью до двух
значащих цифр)

D.3.7 Вычисление высшей массовой теплоты сгорания

Из D.3.5 — $(Hc)_G = 817,443\,916 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
из D.32.3 — $M = 16,989170 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$
По формуле (4) — высшая массовая теплота сгорания
 $(Hm)_G = 52,294\,085 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$.

D.3.8 Вычисление неопределенности высшей массовой теплоты сгорания

Компонент	$((Hc)_G^0)_I / (Hc)_G$	M_i / M	$[(Hc)_G^0 / (Hc)_G] - [M_i / M]$	$u(x_i)$	{значение из столбца 4}· $u(x_i)$	{значение из столбца 6} ² ·10 ⁸
метан	1,022 968 9	0,944 275 7	0,078 693 2	0,000 350	0,000 027 5	0,075 860
этан	1,792 496 3	1,769 894 6	0,022 601 7	0,000 243	0,000 005 5	0,003 016
азот	0,000 000 0	1,648 897 5	−1,648 897 5	0,000 195	−0,000 321 5	10,338 476
диоксид углерода	0,000 000 0	2,590 444 4	−2,590 444 4	0,000 111	−0,000 287 5	8,267 887
вода	0,050 959 1	1,060 397 9	−1,009 438 8	0,000 162	−0,000 163 5	2,674 176
сумма						21,359 415

Примечание – Предполагается, что корреляционная матрица $r(x_i, x_j)$ такая же как в D.3.6.

Компонент	x_i	x_i^2	$u((Hc)_G^0)_I$	$u^2((Hc)_G^0)_I$	$x_i^2 \cdot u^2((Hc)_G^0)_I$	$x_i^2 \cdot u^2((Hc)_G^0)_I / ((Hc)_G)^2 \cdot 10^8$
метан	0,931 819	0,868 286 649	0,190	0,036 10	0,031 345 148	4,127 541
этан	0,025 618	0,000 656 282	0,510	0,260 10	0,000 170 699	0,022 478
азот	0,010 335	0,000 106 812	0,000	0,000 00	0,000 000 000	0,000 000
диоксид углерода	0,015 391	0,000 236 883	0,000	0,000 00	0,000 000 000	0,000 000
вода	0,016 837	0,000 283 485	0,004	0,000 02	0,000 000 005	0,000 001
сумма	1,000 00				0,031 515 852	4,150 02-

	$r(M_i,M_j).$				
	метан	этан	азот	диоксид углерода	вода
метан	1,000 000 000 000 0	0,996 804 383 768 0	0,000 000 000 000 0	0,755 086 685 092 8	0,139 700 393 083 5
этан	0,996 804 383 768 0	1,000 000 000 000 0	0,000 000 000 000 0	0,773 784 772 303 5	0,107 369 828 180 3
азот	0,000 000 000 000 0	0,000 000 000 000 0	1,000 000 000 000 0	0,000 000 000 000 0	0,000 000 000 000 0
диоксид углерода	0,755 086 685 092 8	0,773 784 772 303 5	0,000 000 000 000 0	1,000 000 000 000 0	0,543 709 883 997 2
вода	0,139 700 393 083 5	0,107 369 828 180 3	0,000 000 000 000 0	0,543 709 883 997 2	1,000 000 000 000 0

Компонент	x_i	$u(M_i)$	$x_i \cdot u(M_i)$	$[x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i,M_j) \cdot x_j \cdot u(M_j)]/M^2$
метан	0,931 819	0,000 423 79	0,000 394 9	
этан	0,025 618	0,000 827 10	0,000 021 2	
азот	0,010 335	0,000 200 00	0,000 002 1	
диоксид углерода	0,015 391	0,000 500 00	0,000 007 7	
вода	0,016 837	0,000 166 00	0,000 002 8	
сумма	1,000 00			0,061 785·10 ⁻⁸

По формуле (В.5) — $[u((Hm)_G)/(Hm)_G]^2 = [21,359\,415 + 4,150\,020 + 0,061\,785] \cdot 10^{-8} = 25,571\,220 \cdot 10^{-8}$
 $u((Hm)_G) = [25,571\,220 \cdot 10^{-8} \cdot (51,294\,085)^2]^{1/2} = 0,025\,938\text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$
 $U((Hm)_G) = 0,052\text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ (используют коэффициент охвата 2 и выражают результат с точностью до двух значащих цифр)

D.3.9 Вычисление высшей объемной теплоты сгорания реального газа

Из D.3.5 — $(H_c)_G = 871,443\,916 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

из D.3.4 — $V = 0,023\,632\,824 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$

по формуле (10) — $(H_V)_G = 36,874\,304 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$.

D.3.10 Вычисление неопределенности высшей объемной теплоты сгорания

Компонент	$\left((Hc)_G^0\right)_I / (Hc)_G$	$2 \cdot s_i \cdot s / Z$	$\left[\left((Hc)_G^0\right) / (Hc)_G\right] + \left[2 \cdot s_i \cdot s / Z\right]$	$u\left(x_i\right)$	$\left\{\left[\left((Hc)_G^0\right) / (Hc)_G\right] + \left[2 \cdot s_i \cdot s / Z\right]\right\} \cdot u\left(x_i\right)$	{значение из столбца 6} ² ·10 ⁸
метан	1,022 968 9	0,004 386 0	1,027 354 9	0,000 350	0,000 359 574	12,929 362
этан	1,792 496 3	0,009 054 8	1,801 551 1	0,000 243	0,000 437 777	19,164 863
азот	0,000 000 0	0,001 670 6	0,001 670 6	0,000 195	0,000 000 326	0,000 011
диоксид углерода	0,000 000 0	0,007 404 0	0,007 404 0	0,000 111	0,000 000 822	0,000 068
вода	0,050 959 1	0,025 167 6	0,076 126 7	0,000 162	0,000 012 333	0,015 209
сумма	Примечание – Предполагают, что корреляционная матрица $r\left(x_i, x_j\right)$ такая же как в D.3.6.					32,109 513

Компонент	x_i	x_i^2	$u\left((Hc)_G^0\right)_I$	$u^2\left((Hc)_G^0\right)_I$	$x_i^2 \cdot u^2\left((Hc)_G^0\right)_I$	$x_i^2 \cdot u^2\left((Hc)_G^0\right)_I / \left((Hc)_G\right)^2 \cdot 10^8$
метан	0,931 819	0,868 286 649	0,190	0,036 10	0,031 345 148	4,127 541
этан	0,025 618	0,000 656 282	0,510	0,260 10	0,000 170 699	0,022 478
азот	0,010 335	0,000 106 812	0,000	0,000 00	0,000 000 000	0,000 000
диоксид углерода	0,015 391	0,000 236 883	0,000	0,000 00	0,000 000 000	0,000 000
вода	0,016 837	0,000 283 485	0,004	0,000 02	0,000 000 005	0,000 001
сумма	1,000 00				0,031 515 852	4,150 020

Компонент	x_i	$u(s_i)$	$x_i \cdot u^2(s_i) \cdot 10^8$	$4 \cdot s^2 \cdot x_i^2 \cdot u^2(s_i) / Z^2 \cdot 10^8$
метан	0,931 819	0,000 5	21,707 166	0,212 114
этан	0,025 618	0,001 1	0,079 410	0,000 776
азот	0,010 335	0,001 0	0,010 681	0,000 104
диоксид углерода	0,015 391	0,002 0	0,094 753	0,000 926
вода	0,016 837	0,015 0	6,378 403	0,062 327
сумма	1,000 00			0,276 247

Из А.1
$$— [u(R) / R^2] = 0,000\,081\,4 \cdot 10^{-8}$$

По формуле (В.6)
$$— [u(H\nu)_G / H\nu]^2 = [32,109\,513 + 4,150\,020 + 0,276\,247 + 0,000\,081] \cdot 10^{-8} = 36,535\,861 \cdot 10^{-8}$$

$$u(H\nu)_G = [36,535\,861 \cdot 10^{-8} \cdot (36,874\,304)^2]^{1/2} = 0,022\,289 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$$

$$U(H\nu)_G = 0,045 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3} \text{ (используют коэффициент охвата 2 и выражают результат с точностью до двух значащих цифр)}$$

D.3.11 Преобразование результатов в систему единиц, отличную от СИ

Результаты, полученные в D.3.5 - D.3.10 для высшей молярной, массовой и объем-ной теплоты сгорания $(H_c)_G$, $(H_m)_G$ и $(H_v)_G$, соответственно, можно суммировать с сооб-щить надлежащим образом как

$$(H_c)_G = (871,4 \pm 1,0) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$(H_m)_G = (51,294 \pm 0,052) \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-3}$$

$$(H_v)_G = (36,874 \pm 0,045) \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-3}$$

Преобразование этих значений из единиц системы СИ в другую систему единиц выполняют, используя приложение С, следующим образом:

— по таблице С.1:

$$\begin{aligned} (H_c)_G = (871,4 \pm 1,0) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} &= [(871,4 \pm 1,0)/0,002\,326] \text{ ВТУ}_{\text{IT}} \cdot \text{фунт} \cdot \text{моль}^{-1} \\ &= (374\,635 \pm 430) \text{ ВТУ}_{\text{IT}} \cdot \text{фунт} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$

— по таблице С.2:

$$\begin{aligned} (H_m)_G = (51,294 \pm 0,052) \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-3} &= [(51,294 \pm 0,052)/0,002\,326] \text{ ВТУ}_{\text{IT}} \cdot \text{фунт}^{-1} \\ &= (22\,052 \pm 22) \text{ БТЕ}_{\text{IT}} \cdot \text{фунт}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (H_v)_G = (36,874 \pm 0,045) \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-3} &= [(36,874 \pm 0,045)/0,037\,258\,9] \text{ ВТУЕ}_{\text{IT}} \cdot \text{фунт}^{-3} \\ &= (989,7 \pm 1,2) \text{ ВТУ}_{\text{IT}} \cdot \text{фунт}^{-1} \end{aligned}$$

D.4 Пример 3: Более сложная смесь из 11 компонентов**D.4.1 Общие положения**

В данном примере вычисление результатов промежуточных этапов не приводятся, а представлены конечные результаты вычислений более широкого спектра показателей для более сложной 11-компонентной смеси. Показатели вычислены в D.4.3 для стандартных условий сгорания 15 °С и 101,325 кПа, и стандартных условий измерений 15 °С и 101,325 кПа, и в D.4.4, для стандартных условий сгорания 25 °С и 101,325 кПа, и стандартных условий измерений 0 °С и 101,325 кПа. Для обоих наборов стандартных условий вычисления проведены сначала, используя допущение о наличии единичной матрицы для корреляций значений молярной доли, а затем используя более полную нормализованную матрицу.

D.4.2 Анализ состава

В отчете по измерению молярной доли компонентов в пробе природного газа представлена следующая информация для нормализованного состава (округленного до шестого знака после запятой) и связанных с ним неопределенностей:

Компонент	x_i	$u(x_i)$
метан	0,922 393	0,000 348
этан	0,025 358	0,000 247
пропан	0,015 190	0,000 149
<i>n</i> -бутан	0,000 523	0,000 018
2-метилпропан	0,001 512	0,000 027
<i>n</i> -пентан	0,002 846	0,000 007
2-метилбутан	0,002 832	0,000 009
2-2-диметилпропан	0,001 015	0,000 004
<i>n</i> -гексан	0,002 865	0,000 008
азот	0,010 230	0,000 195
диоксид углерода	0,015 236	0,000 1121
сумма	1,000 00	

D.4.3 Показатели и неопределенности для стандартных условий 15 °C/15 °C

D.4.3.1 Результаты использования единичной матрицы для корреляции значений молярной доли

Показатель	Единицы	Y	$u(Y)$	$U(Y)$
Высшая объемная теплота сгорания (после округления согласно 11.5.2)	МДж·м ⁻³	39,733 51 39,734	0,026 916	0,053 833 0,054
Низшая объемная теплота сгорания (после округления согласно 11.5.2)	МДж·м ⁻³	35,868 11 35,868	0,024 757	0,049 515 0,050
Плотность (после округления согласно 11.5.2)	кг·м ⁻³	0,767 62 0,764 6	0,000 586	0,001 172 0,001 2
Относительная плотность (после округления согласно 11.5.2)		0,623 91 0,623 91	0,000 478	0,000956 0,00096
Число Воббе (высшее) (после округления согласно 11.5.2)	МДж·м ⁻³	50,303 18 50,303	0,021 588	0,043 177 0,043
Число Воббе (низшее) (после округления согласно 11.5.2)	МДж·м ⁻³	45,409 54 45,410	0,020 151	0,040 302 0,040

D.4.3.2 Результаты использования нормализованной матрицы для корреляции значений молярной доли

Значения для элементов $r(x_i, x_j)$ матрицы (нормализации) коэффициентов корреляции значений молярной доли, вычисленные по формуле (24) и округленные до шестого знака после запятой, приведены в следующей таблице данных. Пересмотренные оценки для неопределенностей значений различных показателей, полученные с использованием этой полной матрицы коэффициентов корреляции вместо единичной матрицы показаны в следующей таблице. Очевидно, что для этого типичного примера значения, в общем, заметно меньше, чем приведенные в D.4.3.1.

$r(x_i, x_j)$	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	nC ₄ H ₈	iC ₄ H ₈	nC ₅ H ₁₀	iC ₅ H ₁₉	neoC ₅ H ₁₀	nC ₆ H ₁₂	N ₂	CO ₂
CH ₄	1,000 000	-0,657 246	-0,377 458	-0,041 205	-0,056 924	0,099 228	0,061 961	0,064 295	0,080 202	-0,512 347	-0,265 664
C ₂ H ₆	-0,657 246	1,000 000	-0,035 617	-0,007 450	-0,013 720	-0,085 690	-0,063 295	-0,054 908	-0,074 061	-0,030 668	-0,038 371
C ₃ H ₈	-0,377 458	-0,035 617	1,000 000	-0,004 442	-0,007 810	-0,039 877	-0,029 677	-0,025 538	-0,034 574	-0,024 994	-0,023 925
nC ₄ H ₈	-0,041 205	-0,007 450	-0,004 442	1,000 000	-0,000 824	-0,000 592	-0,000 551	-0,000 372	-0,000 567	-0,005 703	-0,003 373
iC ₄ H ₈	-0,056 924	-0,013 720	-0,007 810	-0,000 824	1,000 000	0,002 803	0,001 827	0,001 811	0,002 303	-0,010 740	-0,005 392
nC ₅ H ₁₀	-0,099 228	-0,085 690	-0,039 877	-0,000 592	0,002 803	1,000 000	0,079 557	0,071 180	0,094 670	-0,072 794	-0,014 019
iC ₅ H ₁₉	0,061 961	-0,063 295	-0,029 677	-0,000551	0,001 827	0,079 557	1,000 000	0,051 085	0,067 937	-0,053 627	-0,010 845
neoC ₅ H ₁₀	0,064 295	-0,054 908	-0,025 538	-0,000 372	0,001 811	0,071 180	0,051 085	1,000 000	0,060 788	-0,046 653	-0,008 952
nC ₆ H ₁₂	0,080 202	-0,074 061	-0,034 574	-0,000 567	0,002 303	0,094 670	0,067 927	0,060 788	1,000 000	-0,062 845	-0,012 357
N ₂	-0,512 347	-0,030 668	-0,024 994	-0,005 703	-0,010 740	-0,072 794	-0,053 627	-0,046 653	-0,062 845	1,000 000	-0,028 699
CO ₂	0,265 664	-0,038 371	-0,023 925	-0,003 373	-0,005 392	-0,014 019	-0,010 845	-0,008 952	-0,012 357	-0,028 699	1,000 000

Показатель	Единицы	Y	$u(Y)$	$U(Y)$
Высшая объемная теплота сгорания (после округления согласно 11.5.2)	МДж·м ⁻³	39,733 51 39,734	0,016 316	0,032 631 0,033
Низшая объемная теплота сгорания (после округления согласно 11.5.2)	МДж·м ⁻³	35,868 11 35,868	0,015 305	0,030 609 0,031
Плотность (после округления согласно 11.5.2)	кг·м ⁻³	0,767 62 0,764 6	0,000 277	0,000 554 0,000 55
Относительная плотность (после округления согласно 11.5.2)		0,623 91 0,623 91	0,000 226	0,000 453 0,00045
Число Воббе (высшее) (после округления согласно 11.5.2)	МДж·м ⁻³	50,303 18 50,303	0,019 823	0,039 646 0,040
Число Воббе (низшее) (после округления согласно 11.5.2)	МДж·м ⁻³	45,409 54 45,410	0,018 498	0,036 996 0,037

D.4.4 Показатели и неопределенности для стандартных условий 25 °C/0 °C

D.4.4.1 Результаты использования единичной матрицы для корреляций значений молярной доли

Показатель	Единицы	Y	$u(Y)$	$U(Y)$
Высшая объемная теплота сгорания (после округления согласно 11.5.2)	МДж·м ⁻³	41,893 60 41,894	0,028 425	0,056 850 0,057
Низшая объемная теплота сгорания (после округления согласно 11.5.2)	МДж·м ⁻³	37,852 28 37,852	0,026 164	0,052 327 0,052
Плотность (после округления согласно 11.5.2)	кг·м ⁻³	0,807 01 0,807 0	0,000 619	0,001 238 0,001 2
Относительная плотность (после округления согласно 11.5.2)		0,624 11 0,624 11	0,000 479	0,000 958 0,000 96
Число Воббе (высшее) (после округления согласно 11.5.2)	МДж·м ⁻³	50,029 30 50,029	0,022 783	0,045 566 0,046
Число Воббе (низшее) (после округления согласно 11.5.2)	МДж·м ⁻³	47,913 76 47,914	0,021 278	0,0426 557 0,043

D.4.4.2 Результаты использования нормализованной матрицы для корреляций значений молярной доли

Очевидно, что изменение стандартных условий не влияет на матрице (нормализации) коэффициентов корреляции значений молярной доли, которая остается неизменной по сравнению с представленной в D.4.4.2. То же самое, как показывают результаты, касается заключения, что использование единичной матрицы вместо матрицы нормализации дает «безопасную» (завышенную оценку неопределенности для всех показателей).

Показатель	Единицы	Y	$u(Y)$	$U(Y)$
Высшая объемная теплота сгорания (после округления согласно 11.5.2)	МДж·м ⁻³	41,893 60 41,894	0,017 241	0,034 483 0,034
Низшая объемная теплота сгорания (после округления согласно 11.5.2)	МДж·м ⁻³	37,852 28 37,852	0,016 181	0,032 361 0,032
Плотность (после округления согласно 11.5.2)	кг·м ⁻³	0,807 01 0,807 0	0,000 293	0,000 586 0,000 59
Относительная плотность (после округления согласно 11.5.2)		0,624 11 0,624 11	0,000 227	0,000 454 0,000 45
Число Воббе (высшее) (после округления согласно 11.5.2)	МДж·м ⁻³	50,029 30 50,029	0,020 914	0,041 828 0,042
Число Воббе (низшее) (после округления согласно 11.5.2)	МДж·м ⁻³	47,913 76 47,914	0,019 528	0,039 057 0,039

Приложение ДА
(справочное)

Молярный состав сухого воздуха

Все значения молярной доли компонентов воздуха взяты из [3].

Т а б л и ц а ДА.1 – Молярный состав сухого воздуха

Компонент	Молярная доля
Азот	0,780 848
Кислород	0,209 390
Аргон	0,009 332
Диоксид углерода	0,000 4
Неон	0,000 018 2
Гелий	0,000 005 2
Метан	0,000 001 5
Криптон	0,000 001 1
Водород	0,000 000 5
Монооксид диазота	0,000 000 3
Монооксид углерода	0,000 000 2
Ксенон	0,000 000 1

Приложение ДБ
(справочное)

**Стандартные температуры определения физико-химических
показателей природного газа, принятые в разных странах
[при стандартном давлении 101325 Па (760 мм рт. ст.)]**

Стандартные температуры сгорания и определения объема горючего природного газа (при стандартном давлении 101325 Па) для разных стран приведены в таблице ДБ.1¹⁾.
Т а б л и ц а ДБ.1 - Стандартные температуры определения физико-химических свойств газа горючего природного.

Наименование страны	Стандартная температура сгорания, °С	Стандартная температура Определения объема, °С
Австрия	25,0	0,0
Китай	20,0	20,0
Чехия	25,0	20,0 и 0,0
Словакия	25,0	20,0 и 0,0
Дания	25,0	0,0
Франция	0,0	0,0
Германия	25,0	0,0
Италия	25,0	0,0
Япония	0,0	0,0
Нидерланды	25,0	0,0
Румыния	25,0	15,0 и 0,0
Испания	0,0	0,0
Великобритания	15,0	15,0
Страны СНГ и Балтии	25,0	20,0

¹⁾ В Российской Федерации действует ГОСТ Р 56333—2015 «Газы горючие природные. Стандартные условия измерения и вычисления физико-химических свойств, в соответствии в котором приведены значения стандартной температуры, указанные в таблице ДБ.1.

Приложение ДВ

(обязательное)

Коэффициенты сжимаемости для компонентов природного газа для различных стандартных условий измерений

Все значения коэффициентов сжимаемости из взяты из [3].

Таблица ДВ.1 - Коэффициенты сжимаемости для постоянных газов при стандартных температурах измерения

<i>j</i>	Компонент	Коэффициент сжимаемости $Z(t_2, p_0)$			
		$t_2=0\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t_2=15\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t_2=60\text{ }^{\circ}\text{F}$	$t_2=20^{\circ}\text{C}$
1	метан	0,997 62	0,998 02	0,998 04	0,998 14
2	этан	0,990 01	0,991 53	0,991 58	0,991 97
3	пропан	0,978 70	0,982 10	0,982 21	0,983 06
4	<i>n</i> -бутан	0,959 49	0,966 50	0,966 72	0,968 45
5	изобутан	0,964 28	0,970 30	0,970 49	0,971 99
18	этен	0,992 47	0,993 61	0,993 65	0,993 94
19	пропен	0,980 94	0,983 95	0,984 05	0,984 81
41	водород	1,000 61	1,000 60	1,000 60	1,000 59
43	сероводород	0,989 89	0,991 48	0,991 53	0,991 93
44	аммиак	0,984 86	0,987 89	0,987 99	0,988 71
46	оксид углерода	0,999 34	0,999 53	0,999 54	0,999 59
49	гелий	1,000 54	1,000 51	1,000 51	1,000 50
50	неон	1,000 50	1,000 49	1,000 49	1,000 48
51	аргон	0,999 04	0,999 24	0,999 24	0,999 30
52	азот	0,999 55	0,999 71	0,999 72	0,999 76
53	кислород	0,999 00	0,999 21	0,999 22	0,999 27
54	диоксид углерода	0,993 25	0,994 34	0,994 38	0,994 66
55	диоксид серы	0,975 09	0,980 24	0,980 40	0,981 61

Приложение ДГ
(справочное)

**Сведения о соответствии ссылочных межгосударственных стандартов
международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в
примененном международном стандарте**

Таблица ДБ

Обозначение ссылочного межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного документа
ГОСТ 31371.1—2020 (ISO 6974-1:2012)	MOD	ISO 6974-1:2012 «Газ природный. Определение состава и связанной с ним неопределенности газовой хроматографией. Часть 1. Общие указания и определение состава»
ГОСТ 31371.2—2020 (ISO 6974-2:2012)	MOD	ISO 6974-2:2012 «Газ природный. Определение состава и связанной с ним неопределенности газовой хроматографией. Часть 2. Вычисление неопределенности»
ГОСТ 34100.3—2017/ ISO/IEC Guide 98-3:2008	IDT	ISO/IEC Guide 98-3:2008 «Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения»
П р и м е ч а н и е — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов: - IDT — идентичные стандарты; - MOD — модифицированные стандарты.		

Библиография

- [1] Humphreys A.E. Some Thermophysical Properties of Components of Natural Gas and Cognate Fluids. Groupe Européen de Recherches Gazières, GERG Technical Monograph TPC/1. 1986, 43 p
- [2] Mohr P.J., Taylor B.N., Newell D.B. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010. Rev. Mod. Phys. 2012, 84 (4) pp. 1527–1605
- [3] Wieser M.E., & Berglund M. Atomic weights of the elements 2007. Pure Appl. Chem. 2009, 81 (11) pp. 2131–2156
- [4] Picard A., Davis R.S., Gläser M., Fujii K. Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007). Metrologia. 2008, 45 pp. 149–155
- [5] ИСО 20765-2 Природный газ - Расчет термодинамических свойств
 - Часть 2: Однофазные свойства (газ, жидкость и
 плотная жидкость) для расширенных областей при-
 менения ¹⁾
 (ISO 20765-2) (Natural gas — Calculation of thermodynamic properties
 — Part 2: Single-phase properties (gas, liquid, and dense
 fluid) for extended ranges of application)
- [6] Kunz O., Klimeck R., Wagner W., Jaeschke M. The GERG-2004 Wide- Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures, GERG Technical Monograph TM-15. 2007, 535 p
- [7] Wagner W., & Pruss A., The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002, 31 pp. 387–535
- [8] IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) Advisory Note No.1 (2003), Uncertainties in Enthalpy for the IAPWS Formulation 1995 for the Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use (IAPWS-95) and the IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam (IAPWS-IF97)

¹⁾ В Российской Федерации действует ГОСТ Р 8.662-2009 (ИСО 20765-1:2005) Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Газ природный. Термодинамические свойства газовой фазы. Методы расчетного определения для целей транспортирования и распределения газа на основе фундаментального уравнения состояния AGA8 (Переиздание).

УДК 662.767:658.562:006.354

МКС

75.060

MOD

Ключевые слова: природный газ, определение компонентного состава, молярная доля, метод газовой хроматографии, методы анализа, обработка и оформление результатов измерений

Председатель МТК 52

личная подпись Д.В. Сверчков
инициалы, фамилия

Ответственный секретарь МТК 52

личная подпись З.М. Юсупова
инициалы, фамилия

Руководитель разработки

Руководитель научно-исследовательского

отдела государственных эталонов в

области физико-химических измерений

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» _____
личная подпись Ю.А. Кустиков
инициалы, фамилия

Исполнители:

Руководитель сектора

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» _____
личная подпись Т.А. Попова
инициалы, фамилия

Ведущий инженер

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» _____
личная подпись Н.О. Пивоварова
инициалы, фамилия