

# 对天然气推荐性国家标准 GB/T 31253 的讨论

周 理<sup>1,2,3</sup> 陈赓良<sup>2</sup> 郭开华<sup>1</sup>

1. 中山大学工学院 2. 中国石油西南油气田公司天然气研究院 3. 中国石油天然气质量控制和能量计量重点实验室

**摘 要** 2014 年发布的推荐性国家标准“天然气 气体标准物质的验证 发热量和密度直接测量法”GB/T 31253 是以 ISO/TR 24094 技术报告为基础、以修改采用的方式编制而形成的。基于对上述 ISO 技术报告的分析,认为 GB/T 31253 在确认方法、气体标准物质确认程序等方面存在着一些问题并对其进行了讨论和质疑。研究认为:① ISO/TR 24094 的标题宜修改为“天然气分析——气体标准物质的确认方法”,该技术报告不宜转化为推荐性国家标准;② VAMGAS 研究项目使用的 2 个多元标准气体混合物是以称量法制备的基准级标准气混合物(PSM),使用的参比热量计(或密度天平)也必须是基准级的,其测量不确定度应优于 0.1%,这样才能合理地与 PSM 进行统计比较;③ 水流式热量计测量天然气发热量的扩展不确定度仅为 1.0% ( $k=2$ ),不能作为天然气发热量测定的基准仪器;④ 天然气能量计量涉及气体体积流量计量、直接法和间接法测定天然气发热量等 3 种计量技术,其量传、溯源方式、不确定度评定方法及其适用标准各不相同;⑤ GB/T 31253 及其附录中存在着一系列的计量技术规范(JJF)及标准的误用问题,因而其附录 B、D、E 皆不能成立。最后建议:撤销 GB/T 31253,将 ISO/TR 24094 以等同采用的方式转化为指导性国家标准。

**关键词** 天然气 能量计量 直接法测定发热量 间接法测定发热量 溯源性 化学计量溯源性 0 级热量计 不确定度评定

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2017.12.014

## A discussion on the Chinese national standard GB/T 31253: From Recommendatory (GB/T) to Guidance (GB/Z)

Zhou Li<sup>1,2,3</sup>, Chen Gengliang<sup>2</sup> & Guo Kaihua<sup>1</sup>

(1. Faculty of Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou, Guangdong 510006, China; 2. Natural Gas Research Institute of PetroChina Southwest Oil & Gas Field Company, Chengdu, Sichuan 610213, China; 3. CNPC Key Laboratory of Natural Gas Quality and Energy Measurement, Chengdu, Sichuan 610213, China)

NATUR. GAS IND. VOLUME 37, ISSUE 12, pp.87-91, 12/25/2017. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

**Abstracts:** The recommendatory national standard GB/T 31253 "Natural Gas – Validation methods for gaseous reference materials (RGM) -Calorific value-Density direct measurement method" issued in 2014 was compiled and modified from the ISO/TR 24094 standard. Based on the analysis of ISO/TR 24094, we made a discussion and presented some queries on the existing problems in the aspects of determination methods, RGM validation procedures, etc. The following results were concluded. (1) The keyword of "validation" in the ISO/TR 24094 should be better interpreted as "a confirmation method" and this international standard is not proper for being transformed as a recommendatory national standard in China. (2) Two multiple reference air mixtures (RAMs) in the VAM Gas Standards Project are made from the primary standards materials (PSMs) by the weighting method, the referenced calorimeter (or density balance) should be in the reference level, and its uncertainty of measurement should be at least bigger than 0.1%, then it will be much more reasonable to refer to or compare with the PSM. (3) The expanded-standard uncertainty of the calorific capacity of a natural gas water-flow calorimeter is only 1.0% ( $k=2$ ) can not be taken as the primary standard measuring device. (4) Natural gas energy metered by the volumetric flowrate, direction and indirect methods will be varied by different quantity-transfer, traceability modes, uncertainty determination and adaptable standards (codes). (5) Some misuse problems have been found in the technical specifications JJF of the GB/T 31253 and its appendixes, so its appendixes B, D and E are all proved to be false. In conclusion, we suggest that the recommendatory GB/T 31253 be withdrawn and the ISO/TR 24094 be adopted in an identical way as guidance or the so-called instructive national standard (GB/Z).

**Keywords:** Natural gas; Energy determination; Direct measurement of calorific value; Indirect measurement of calorific value; Traceability; Traceability of chemical measurement; 0 class calorimeter; Uncertainty evaluation

**作者简介:** 周理, 1981 年生, 高级工程师; 现任中国石油西南油气田公司天然气研究院分析测试研究所所长, 石油工业天然气质量监督检验中心副主任, 国际标准制定工作组 (ISO/TC 193/SC1/W22&ISO/TC 193/SC1/W24) 召集人; 主要从事天然气分析测试及标准化方面的研究工作。地址:(610213) 四川省成都市天府新区天研路 218 号。电话:(028) 85604512。ORCID: 0000-0002-1999-5429。E-mail: zhou.li@petrochina.com.cn

**通信作者:** 陈赓良, 1940 年生, 教授级高级工程师; 原任中国石油西南油气田公司天然气研究院院长, 现任全国天然气标准化技术委员会顾问, 已发表论文 180 余篇, 出版专著 8 部。E-mail: chengengliang@petrochina.com.cn

2001 年国际标准化组织天然气技术委员会 (ISO/TC 193) 组织了由 9 个欧盟国家参与的 VAMGAS 研究项目, 其参与者分别为: 德国 Ruhrgas 公司 (项目协调者)、荷兰 Gasunie 公司、法国气体公司、德国材料研究院 (BAM)、荷兰国家计量院 (NMI) 和英国天然气与电力管理机构 (OFGEM)。此外, 还有欧盟国家的 18 个 (具备资质的) 实验室参与了气相色谱分析结果的循环比对。ISO/TR 24094 是根据此次试验结果编制的技术报告<sup>[1]</sup>。国家标准“天然气气体标准物质的验证 发热量和密度直接测量法”(GB/T 31253) 是以上述 ISO 技术报告为基础, 以修改采用的方式编制而成。但仔细分析 ISO 技术报告的内容, 笔者认为 GB/T 31253 存在以下问题, 在此与读者一起讨论, 不当之处还请不吝赐教。

## 1 关于“验证”与“确认”

ISO 技术报告标题与范围中的“Validation”一词中文可以译为“验证”, 也可以译为“确认”。这两个词汇在质量及 HSE 管理上其意义有很大区别。“验证”是通过提供证据对规定要求已得到满足的认定; 显然, ISO/TR 24094 提供的两种方法不可能对气体标准物质组成或发热量的测定进行验证。但“确认”是通过提供客观证据对特定的预期用途或应用要求已经得到满足的认定; ISO/TR 24094 的主要目的就是利用基准级热量计测量天然气发热量 (或密度) 的方法, 确认利用分析数据计算天然气发热量的操作或技术方案是有效的。该技术报告的主要研究结论是: 确认了以最近的气相色谱分析数据计算天然气物理性质所涉及的多个 ISO 标准是正确、有效的<sup>[2]</sup>, 因而作为 VAMGAS 项目的研究成果, 天然气市场的供需各方均可确信其计量结果。上述结论也同样包括 ISO 6976 中所有表格所列出的数值, 后者皆在交接计量中用以进行财务结算。

鉴于以上认识, 笔者认为 ISO/TR 24094 的标题应为“天然气分析——气体标准物质的确认方法”, 其范围是: 描述了以最近的分析数据计算的天然气发热量和密度值, 通过与参比热量计和密度天平测定值的统计比较而得到确认的方法。

## 2 关于确认方法的局限性与实用性

ISO 技术报告第一部分是称量法制备的基准级标准气混合物 (PSM) 组成数据计算物理性质所

得之值, 与参比测量 (仪器) 直接测量所得之值进行统计比较而得以确认 (图 1)。但是, 本部分所得之结论决不能应用于以物理性质参比测量的结果来确认所制备的天然气混合物的组成。其理由如下:

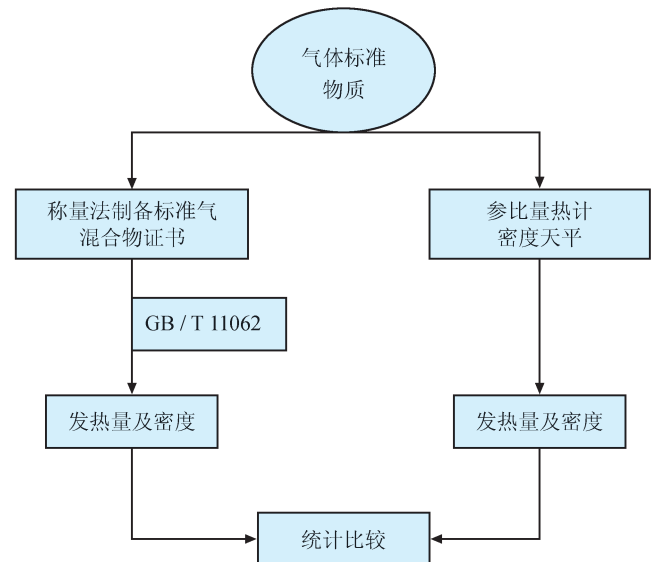


图 1 GB/T 31253 中的气体标准物质验证方法图

1) VAMGAS 研究项目并非研究一种验证程序。设计该项目的目的仅仅是: 研究储存于钢瓶中的 PSM 组成是否与其附证书相一致。

2) 国家计量院在研制 PSM 时均有严格的程序, 其中包括气相色谱分析法验证气体混合物组成并给出其置信度。

3) 尽管某个已知组成的气体混合物有其特定的发热量和密度值, 但其逆向思维并不正确。具有某个特定发热量或密度值的天然气并不仅仅对应于一个特定的天然气组成, 而可以对应于无数个不同天然气组成。

鉴于上述 3 点, 笔者认为 ISO/TR 24094 不适宜转化为推荐性国家标准 (GB/T)。但是, 该技术报告不仅对通过实验室间循环比对试验 (Round Robin Test) 验证多元标准气体混合物 (RGM) 的方法与步骤作了详尽规定, 且提出的方法也成功地确认多元 RGM 的标准值及其不确定度提供了实验证据, 使多元 RGM 实验室间循环比对试验定值法与计量学定值法相联系, 从而确认了以称量法制备的多元 RGM 可以通过与参比热量计测量结果比较而溯源至 SI 制单位焦耳 (J)。

由于我国当前用于 (能量计量的) 间接法测定发热量的、准确度优于 0.5% 的十元 RGM 尚需依靠

进口, 故建设准确度至少能满足架构能量计量溯源性需要的 0 级热量计是当前必须解决的关键技术<sup>[3]</sup>, 否则, 即使研制成功了高准确的 RGM 也无法完成定值。鉴于此, ISO/TR 24094 提出的确认方法在理论与实践上皆具有重要的参考价值, 故建议以等同采用的方式转化此技术报告为指导性国家标准(GB/Z)。

### 3 关于气体标准物质确认程序

图 1 为 GB/T 31253 中的气体标准物质验证方法图, 是根据 ISO/TR 24094 建议的确认程序编制的(图 2)<sup>[4]</sup>。

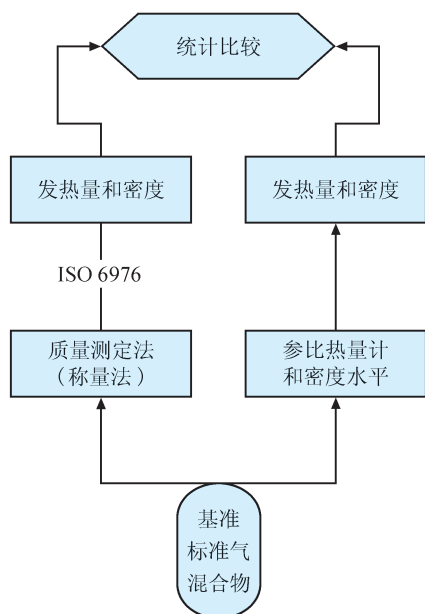


图 2 VAMGAS 研究项目第一部分的确认程序图

仔细比较图 1 与图 2, 并结合 GB/T 31253 中 4.3 节的内容进行分析, 笔者认为至少存在以下问题。

1) 用于 VAMGAS 研究项目第一部分的 2 个 RGM 必须是以称量法制备的 PSM, 而不是图 1 所示的任何级别的标准气混合物。由于 PSM 通过实验室间循环比对试验所给出的值仅仅是“公议值”, 此公议值并没有溯源至 SI 制单位。因此, 必须再有另一种能溯源至 SI 制的方法予以确认。VAMGAS 研究项目中由荷兰 NMI 研制的 2 种 PSM 级 RGM 包括 8 个组分(表 1), 其中甲烷组分的相对不确定度达到 0.001% 的水平, 即使不确定度水平最差的戊烷组分也达到 0.025%。

2) 图 1 所示的参比热量计(或密度天平)也必须是基准级的, 其测量不确定度应优于 0.1%, 这样才能合理地与 PSM 进行统计比较。

表 1 PSM 级 RGM 中有关组分的不确定度表

组分	不确定度	
	应用于 H 组天然气	应用于 L 组天然气
甲烷	0.001%	0.001%
乙烷	0.006%	0.009%
丙烷	0.011%	0.010%
正丁烷	0.012%	0.010%
异丁烷	0.012%	0.011%
正戊烷	0.025%	/
二氧化碳	0.005%	0.006%
氮气	0.014%	0.005%

### 4 关于 0 级热量计

ISO/TR 29094 附录 A 中 A2.3 节规定: 用于确认 PSM 发热量的参比热量计即 ISO 15971 第 3 章中 3.3.1 所述的 0 级热量计。应用于实验室间歇测量的直接测定式热量计种类很多, 大致可分为氧弹式、水流式和等环境(Isoperibolic)式 3 大类。氧弹式热量计是测定固体或液体燃料发热量的基准仪器, 而等环境式 0 级热量计则是测定气体燃料发热量的基准仪器。

按 ISO 15971 的规定, 0 级热量计应具有以下技术特点: ①所有操作皆应严格地按照最佳计量学实践方式进行, 且所有相关物理测量皆可通过不间断的比较链溯源至 SI 制单位; ②当前世界上正在运行的 3 台 0 级热量计都是“直接”测量质量( $m$ )和温升( $\Delta t$ )这 2 个参数; ③测量结果必须表示为质量基发热量, 即 kJ/g 或 MJ/kg; ④热量计基本结构形式皆根据 1930 年美国国家标准局研制成功的 Rossini 型等环境双体式热量计为基础进行设计。

等环境双体式热量计基于双体热量计模型的假设, 通过 Reguault—Pfaudler 法测定绝热温升(图 3)。所谓“双体”是指内筒的热量计组合件与外筒的水夹套, 内、外双体之间通过传导、对流和辐射 3 种方式进行传热, 而外层的水夹套则保持在恒定的温度( $T_0$ )。

对照上述技术特点可以看出, GB/T 12206 规定的水流式热量计测量天然气发热量的扩展不确定度为 1.0% ( $k=2$ ), 且测定结果不能直接溯源至 SI 制单位, 仪器需用高纯甲烷校准; 同时, 燃气以湿式流量计测量其体积流量(而不是质量流量), 显然此类仪器不符合作为发热量测定的基准仪器的基本要求。

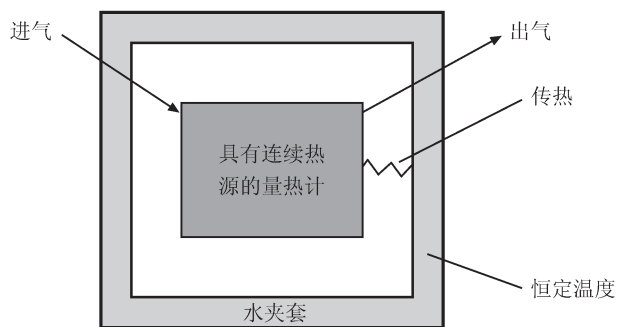


图3 等环境式热量计的双体模型示意图

因此，GB/T 31253 的附录 B 与附录 D 皆不能成立。

## 5 关于不确定度评定

根据化学计量学基本原理，建立并完善溯源性的总体目标是在给出（测量不确定度）证据的前提下确保测量结果的准确度。故溯源性这个概念可以理解成测量结果通往 SI 制的一条（能保证测量结果准确性的）连续通道。

天然气能量计量中涉及气体体积流量计量、直接法和间接法测定天然气发热量等 3 大类型计量技术，它们的量传与溯源方式均有所区别，故不确定度评定方法及其适用标准也各不相同（表 2）<sup>[5]</sup>。

分析表 2 可知，GB/T 31253 及其附录中存在一系列计量技术规范（JJF）及标准的误用问题。例如，JJF 1033 “计量标准考核规范” 的适用范围为新建设

量标准的考核、已建计量标准的复查考核及计量标准考核的监督管理，不涉及标准器具的不确定度问题；JJF 1059.1—2012 “测量不确定度评定与表示” 规定的不确定度评定方法主要是应用于物理计量的场合，而热量计法测定天然气发热量属于物理化学计量范畴，气相色谱法测定天然气组成属于分析化学计量范畴，适用的技术规范与标准如表 2 所示。

表 3 列出了我国国家计量研究院利用改装的氧弹式（标准）热量计测定纯甲烷发热量时测量不确定度的评定方法及其结果<sup>[6]</sup>。表 3 的数据表明，该热量计的合成相对不确定度（ $u$ ）为 0.3%，扩展不确定度（ $U$ ， $k=2$ ）为 0.6%；其中以测量重复性为代表的 A 类不确定度值在总不确定度值的占比不足 10%，而 B 类不确定度中的大气压测量误差在总不确定度值的占比则超过了 50%。对照表 3 与 GB/T 31253 附录 E 中的表 E.2 可以看出，该附录的编制没有任何溯源性依据，故不能成立。

近年来国外在 0 级热量计研究方面取得了长足的进步。欧洲天然气研究集团（GERG）建于德国联邦物理技术研究院（PTB）的一台 0 级热量计其扩展不确定度（ $U$ ， $k=2$ ）达到优于 0.1% 的水平，其是通过以下 3 个途径来评估测量不确定度：①燃烧掉气体质量的不确定度；②绝热温升的不确定度；③合成不确定度。研究表明，测量过程中主要的不确定度来源于量热系统绝热温升的增加（表 4），其值在总不确定度值的占比超过 80%<sup>[7]</sup>。

表 2 量传与溯源方式与不确定度评定的关系表

计量类型	体积流量计量 (物理计量)	发热量(直接)测定 (物理化学计量)	气相色谱分析 (分析化学计量)
量值传递与溯源方式	实物标准逐级传递	以 0 级热量计向 SI 制单位溯源， 水流式热量计以标准物质 5 个 9 的纯甲烷进行校准	标准气体混合物 (RGM) 溯源
溯源基准	SI 制测量单位	SI 制测量单位	基准标准气混合物 (PSM) 的公议值
溯源链结构	原级—次级—工作级	不存在类似体积流量测量和气相 色谱分析那样 的溯源链结构，以 ISO/TR 24094 规定方法验证 PSM 的公议值	PSM CRM <sup>1)</sup> WRM <sup>2)</sup> 基准 级—认证级—工作级
A 类不确定度评定	对观测列进行统计分析，确定数据 分散性	对观测列进行统计分析，确定数 据分散性	规定标准方法的精密度 (ISO 10723)
B 类不确定度评定	根据现有信息，采用非统计方法 (GUM) 评定 (JJF 1059.1)	根据现有信息，采用非统计方法 评定	按 ISO 14111 规定利用 RGM 溯源

注：1) CRM 表示认证级标准气混合物；2) WRM 表示工作级标准气混合物

表 3 甲烷发热量测定的不确定度评定表

标准不确定度分量	不确定度来源	不确定度测量结果	标准不确定度	相对不确定度
$u(S)$ / (kJ · m <sup>-3</sup> )	测量重复性	39 900	20.6	0.05%
$u(k)$ / (J · °C <sup>-1</sup> )	热容量	9 122.1	7.2	0.08%
$u(\Delta T)$ /°C	温度升高	1.15	0.000 58	0.05%
$u(m)$ /g	氧弹内水重	296.23	0.033	0.01%
$u(d)$ / (g · L <sup>-1</sup> )	水的密度	998.203	0.000 998	0.000 1%
$u(p+b-s)$ /Pa	大气压力	101 325	346	0.30%
$u(c)$ /L	未完全燃烧	0.000 06	0.26	0.02%

表 4 GERG 参比热量计的测量不确定度评定表

来源	量值 / (J · g <sup>-1</sup> )	所占比例	备注
绝热温升增加	11	40.3%	校准周期
绝热温升增加	11	39.9%	燃烧试验周期
气体质量测定	3.9	14.0%	
其他来源	1.6	5.8%	

## 6 结论与建议

1) ISO/TR 24094 的标题宜译为“天然气分析——气体标准物质的确认方法”，该技术报告不宜转化为推荐性国家标准，建议转化为指导性国家标准（GB/Z）。

2) VAMGAS 研究项目第一部分使用的 2 个 RGM 必须是以称量法制备的 PSM；使用的参比热量计（或密度天平）也必须是基准级的，其测量不确定度应优于 0.1%，这样才能合理地与 PSM 进行统计比较。

3) 氧弹式热量计是测定固体或液体燃料发热量的基准仪器，而等环境式 0 级热量计则是测定气体燃料发热量的基准仪器；水流式热量计测量天然气发热量的扩展不确定度仅为 1.0% ( $k=2$ )，不能作为天然气发热量测定的基准仪器。

4) 天然气能量计量中涉及气体体积流量计量、直接法和间接法测定天然气发热量等 3 大类型计量技术，它们的量传与溯源方式均有所区别，其不确定度评定方法及其适用标准也各不相同。

5) GB/T 31253 及其附录中存在一系列计量技术规范（JJF）及标准的误用问题，故该标准的附录 B、附录 D 和附录 E 皆不能成立。

## 参 考 文 献

- [1] ISO. Analysis of natural gas—validation methods for gaseous reference materials: ISO/TR 24094[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2006.
- [2] 陈赓良. 对 ISO 技术报告 TR 24094 的几点认识——兼论能量计量的不确定度评价[J]. 石油工业技术监督, 2007, 23(8): 5-9. Chen Gengliang. Opinions on ISO technical report TR24094—Discussions on the indeterminacy evaluation of energy measurement[J]. Technology Supervision in Petroleum Industry, 2007, 23(8): 5-9.
- [3] 周理, 陈赓良, 潘春锋, 许文晓. 天然气发热量测定的溯源性[J]. 天然气工业, 2014, 34(11): 122-127. Zhou Li, Chen Gengliang, Pan Chunfeng & Xu Wenxiao. Traceability of the calorific value measurement of natural gas[J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(11): 122-127.
- [4] 高立新, 陈赓良, 李劲, 唐飞. 天然气能量计量的溯源性[M]. 北京: 石油工业出版社, 2015. Gao Lixin, Chen Gengliang, Li Jin & Tang Fei. Traceability of energy determination for natural gas[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2015.
- [5] 陈赓良. 天然气能量计量的溯源性与不确定度评定[J]. 石油与天然气化工, 2017, 46(1): 83-90. Chen Gengliang. Traceability of energy determination for natural gas and estimation of measuring uncertainty[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2017, 46(1): 83-90.
- [6] 李佳, 孙国华, 王海峰, 孟凡敏. 基于氧弹热量计测量天然气发热量标准装置及方法的研究[J]. 计量学报, 2013, 34(6): 592-596. Li Jia, Sun Guohua, Wang Haifeng & Meng Fanmin. Study on the reference calorimeter and method for determining calorific value of natural gas based on oxygen bomb calorimeter[J]. Acta Metrologica Sinica, 2013, 34(6): 592-596.
- [7] Jaeschke M, Schmucker A, Pramann A & Ulbig P. Development and setup of a new combustion reference calorimeter for natural gases[J]. International Journal of Thermophysics, 2007, 28(1): 220-244.