

ICS 71.100.20  
CCS G 86



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 40870—2021/ISO 14912:2003

## 气体分析 混合气体组成数据的换算

Gas analysis—Conversion of gas mixture composition data

(ISO 14912:2003, IDT)

2021-10-11 发布

2022-05-01 实施

国家市场监督管理总局  
国家标准化管理委员会 发布

## 目 次

前言 .....	III
引言 .....	IV
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
3.1 表述混合气体组成的量 .....	1
3.2 混合气体组成换算时涉及的其他量 .....	2
4 符号和单位 .....	3
5 基本原理 .....	5
5.1 混合气体组成的表述 .....	5
5.2 不同量之间换算 .....	6
5.3 不同状态之间的换算 .....	7
6 主要方法 .....	7
6.1 不同组成量之间的换算 .....	7
6.2 不同状态条件之间的换算 .....	10
7 实际应用 .....	10
7.1 不同组成量之间的换算 .....	10
7.2 单一分析组分含量的换算 .....	11
7.3 全组成换算 .....	11
7.4 不同状态条件间的换算 .....	11
7.5 利用简单近似进行换算 .....	12
8 输入量及其不确定度 .....	12
8.1 纯气体的数据 .....	12
8.2 混合气体数据 .....	14
8.3 不确定度的粗略评估 .....	16
9 换算的不确定度 .....	17
9.1 总则 .....	17
9.2 单一分析组分的换算 .....	17
9.3 全组成换算 .....	18
9.4 使用微积分计算不确定度 .....	19
9.5 输入组成数据的方差和协方差 .....	20
10 应用建议 .....	21
附录 A (规范性) 状态条件的评估 .....	23
A.1 利用饱和蒸气压数据评估是否可能发生凝结 .....	23
A.2 利用临界数据评价截断维里展开的适用性 .....	24

附录 B (规范性) 混合气体特性的求和关系式 .....	25
附录 C (资料性) 可能出现在混合气体中的组分的数据 .....	26
附录 D (资料性) 实例 .....	31
D.1 概述 .....	31
D.2 全组成换算 .....	31
D.3 单一组分含量的换算 .....	39
附录 E (资料性) 推荐方法的计算机实现 .....	43
参考文献 .....	44
 表 1 组成量之间的换算因子 .....	8
表 2 基于组分压缩因子的求和关系获得的组成量间的换算因子 .....	9
表 B.1 基本的求和关系式 .....	25
表 C.1 可能出现在混合气体中的组分的数据 .....	26
表 D.1 换算为体积分数的结果 .....	33
表 D.2 组成换算的相关性矩阵 .....	34
表 D.3 特性数据估算 .....	39

## 前　　言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件使用翻译法等同采用 ISO 14912:2003《气体分析 混合气体组成数据的换算》。

本文件增加了“规范性引用文件”一章。

本文件做了下列最小限度的编辑性改动：

——纳入了 ISO 14912:2003/COR.1:2006 的技术勘误内容，所涉及的条款外侧页边空白位置用垂直双线（||）进行了标示。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国气体标准化技术委员会(SAC/TC 206)归口。

本文件起草单位：西南化工研究设计院有限公司、大连大特气体有限公司、广东华特气体股份有限公司、华测检测认证集团股份有限公司、江西华特电子化学品有限公司、深圳市诺安环境安全股份有限公司、湖北和远气体股份有限公司、杭州制氧机集团股份有限公司、中船重工(邯郸)派瑞特种气体有限公司、陕西液化天然气投资发展有限公司、眉山福斯达新锐气体有限公司、西安瑞恒测控设备有限公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、广东电网有限责任公司电力科学研究院、西南化工研究设计院有限公司武汉分公司、西南化工研究设计院有限公司双流分公司、上海申南特种气体有限公司。

本文件主要起草人：李福芬、曲庆、陈雅丽、傅铸红、陈艳珊、蔡金、卿添、杜鹏举、韩一松、孟祥军、张东明、廖恒易、裴友宏、姚显章、李佳泽、廖正尧、刘科、方华、唐念、李丽、叶树全、方艾黎、唐霞梅、徐龙、陈洁、吴靓。

## 引　　言

气体分析的目的是确定混合气体的组成。用指定组分(分析组分)和补充气来定性表述混合气体的组成,混合气体的定量组成则需要说明每种分析组分和补充气的含量。

为了说明混合气体中分析组分的含量,可以使用不同的量。由于不同的量在不同的实际应用中具有决定性优势,从而产生了量的多样性。因此,需要有对不同量进行换算的方法。

在这些量中涉及分析组分、混合气体或者两者的体积时,就取决于混合气体的状态条件,即压力和温度。对于这些量,需要进行不同状态条件间的换算。

对于上述所有量的换算,均可以基于理想气体定律进行粗略近似。然而,大多数情况下,精确换算需考虑实际分析组分和混合气体的体积特性。特别的,许多换算需要混合气体的压缩因子(或密度)。

本文件基于全面阐述纯气体和混合气体的真实气体性能的基本原理,给出了正式、准确的换算方法。此外,描述了针对不同精度水平和可用数据而设计的实际应用的近似方法。这些近似非常必要,因为很难测得混合气体的压缩因子(或密度),因此应通过组成数据进行估算。将由于换算方法的近似和输入数据的不确定度合成对不确定度进行评估。当换算需要纯气体或者混合气体的真实气体体积数据时,通过压缩因子进行表述。同样,密度数据也可以换算成压缩因子数据。

# 气体分析 混合气体组成数据的换算

## 1 范围

本文件定义了表述混合气体组成的常用量：

——摩尔分数；

——质量分数；

——体积分数；

和

——摩尔浓度；

——质量浓度；

——体积浓度。

对于这些组成量，本文件给出方法进行：

——不同量之间的换算；和

——不同状态条件之间的换算。

不同量之间的换算是指由混合气体中某组分一种量的含量数值，计算出相同压力和温度条件下该组分另一种量的含量数值，这些量均为以上列出的量。不同状态之间的换算是指通过某组分在一种状态下（即温度和压力），由上述任一量的含量数值计算出另一种状态下该组分同一种量的含量数值。通过将这两种换算方式相结合，混合气体的组成可同时进行不同组分量的换算和不同状态条件的换算。

本文件只适用于均匀稳定的混合气体。因此所涉及的任一状态条件（压力和温度）都要确保混合气体和每一个指定分析组分均不产生凝析（见附录 A）。

## 2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

注：参见参考文献[1]和[2]。

### 3.1 表述混合气体组成的量

注：关于本条中定义的术语的更详细信息，在 5.1 中给出。

#### 3.1.1

**摩尔分数 mole fraction**

**物质的量分数 amount-of-substance fraction**

$x$

某一组分的物质的量与混合气体中所有组分物质的量的总和之比。

注：摩尔分数与混合气体的压力和温度无关。

### 3.1.2

#### 质量分数 mass fraction

$w$

某一组分的质量与混合气体中所有组分的质量总和之比。

注：质量分数与混合气体的压力和温度无关。

### 3.1.3

#### 体积分数 volume fraction

$\phi$

混合之前，某一组分的体积与混合气体中所有组分体积总和之比，这里所有的体积均指与混合气体相同的压力和温度下的体积。

注：体积分数与混合气体的压力和温度相关，体积分数的值为给定压力和温度下对应的数值。

### 3.1.4

#### 摩尔浓度 mole concentration

#### 物质的量浓度 amount-of-substance concentration

$c$

某一组分的物质的量与混合气体的体积之比。

注：摩尔浓度与混合气体的压力和温度相关，摩尔浓度的值为给定压力和温度下对应的数值。

### 3.1.5

#### 质量浓度 mass concentration

$\beta$

某一组分的质量与混合气体体积之比。

注：质量浓度与混合气体的压力和温度相关，质量浓度的值为给定压力和温度下对应的数值。

### 3.1.6

#### 体积浓度 volume concentration

$\sigma$

某一组分混合前的体积与混合气体体积之比，这两个体积均指相同压力和温度下的体积。

注 1：体积浓度与混合气体的压力和温度相关。体积浓度的值为给定压力和温度下对应的数值。

注 2：如果在相同的状态条件下，混合前组分体积之和与混合气体的体积相等，则体积分数（3.1.3）和体积浓度（3.1.6）的值相等。但是，由于两种或两种以上的气体在同一状态条件下混合通常伴随着轻微的体积缩小，或者在极少数情况下，也会出现轻微的膨胀，使体积分数和体积浓度的值不同。

## 3.2 混合气体组成换算时涉及的其他量

### 3.2.1

#### 压缩因子 compression factor

$Z$

在给定的压力和温度下，任意一定量的气体体积与同一状态条件下根据理想气体定律计算得到的同等量气体体积之比。

注 1：该定义适用于纯气体和混合气体，因此，“气体”这一术语可用作通用术语，既可以指纯气体，也可以指混合气体。

注 2：根据定义，理想气体的压缩因子为 1，在常温常压下，对于很多气体，其压缩因子与 1 偏差不大。

### 3.2.2

#### 混合因子 mixing factor

$f$

在给定的压力和温度下，任意一定量混合气体的体积与在相同状态条件下，所有的混合组分混合前

体积的总和之比。

注：如果混合前组分的体积之和与混合后的体积相等，则混合因子为1。在常温常压下，很多混合气体的混合因子与1偏差不大。

### 3.2.3

#### 密度 density

$\rho$

气体的质量与其在给定压力和温度下的体积之比。

注：该定义适用于纯气体和混合气体，因此，“气体”这一术语可用作通用术语，既可以指纯气体，也可以指混合气体。

### 3.2.4

#### 摩尔体积 molar volume

$V_{\text{mol}}$

任意一定量的气体在给定压力和温度下的体积与其物质的量之比。

注1：该定义适用于纯气体和混合气体。

注2：混合气体的物质的量等于各组分物质的量之和。

### 3.2.5

#### 维里系数 virial coefficients

压缩因子基于状态量展开的幂系数。

注：实际上，只用到两个维里系数，其中状态量或者是压力  $p$ ，或者是摩尔体积的倒数  $1/V_{\text{mol}}$ ，如公式(1)和公式(2)，式中的符号说明见第4章。

$$Z(V_{\text{mol}}, T) = 1 + \frac{B(T)}{V_{\text{mol}}} + \frac{C(T)}{V_{\text{mol}}^2} + \dots \quad (1)$$

$$Z(p, T) = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots \quad (2)$$

#### 3.2.5.1

##### 第二摩尔-体积维里系数 second molar-volume virial coefficient

$B$

压缩因子基于摩尔体积  $V_{\text{mol}}$  的倒数值展开式中  $1/V_{\text{mol}}$  的幂系数。

#### 3.2.5.2

##### 第三摩尔-体积维里系数 third molar-volume virial coefficient

$C$

压缩因子基于摩尔体积  $V_{\text{mol}}$  的倒数值展开式中  $1/V_{\text{mol}}^2$  的幂系数。

#### 3.2.5.3

##### 第二压力维里系数 second pressure virial coefficient

$B'$

压缩因子基于压力  $p$  的展开式中  $p$  的幂系数。

#### 3.2.5.4

##### 第三压力维里系数 third pressure virial coefficient

$C'$

压缩因子基于压力  $p$  的展开式中  $p^2$  的幂系数。

## 4 符号和单位

下列符号和单位适用于本文件。

符号	量	SI 单位
$\alpha$	$p/(RT)$ 的缩写	$\text{mol}/\text{m}^3$
$B$	第二摩尔-体积维里系数	$\text{m}^3/\text{mol}$
$B'$	第二压力维里系数	$1/\text{Pa}$
$\beta$	质量浓度	$\text{kg}/\text{m}^3$
$c$	摩尔浓度	$\text{mol}/\text{m}^3$
$C$	第三摩尔-体积维里系数	$\text{m}^6/\text{mol}^2$
$C'$	第三压力维里系数	$1/\text{Pa}^2$
$D$	稀释因子	1
$f$	混合因子	1
$\phi$	体积分数	1
$i$	混合气体组分( $i=1, 2, \dots, N$ )	—
$j, k$	混合气体组分(从1到N) (用于除符号 <i>i</i> 外需要表示组分的情况)	—
$m$	质量	$\text{kg}$
$M$	摩尔质量	$\text{kg}/\text{mol}$
$n$	物质的量	$\text{mol}$
$N$	混合气体组分数	—
$p$	压力	$\text{Pa}$
$p_{\text{vap}}$	饱和蒸气压	$\text{Pa}$
$p_{\text{dew}}$	露点压力	$\text{Pa}$
$R$	摩尔气体常数	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
$\rho$	密度	$\text{kg}/\text{m}^3$
$s$	混合气体样品	—
$\sigma$	体积浓度	$\text{m}^3/\text{m}^3$
$t$	摄氏温度	$^\circ\text{C}$
$T$	热力学温度	$\text{K}$
$V$	体积	$\text{m}^3$
$V_{\text{mol}}$	摩尔体积	$\text{m}^3/\text{mol}$
$w$	质量分数	1
$W$	气瓶的质量	$\text{kg}$
$x$	摩尔分数	1
$X_{\text{ref}}$	状态条件下的参考值( $X=p, T$ )	与X单位相同
$X_{\text{crit}}$	关键组分的特性( $X=p, T, V, Z$ )	与X单位相同
$X_{\text{pscrit}}$	关键组分的临界特性( $X=p, T$ )	与X单位相同
$Z$	压缩因子	1

除以上界定的符号外,以下符号用来表示数学表达式中的各项。

符号	量
$F$	表示换算的数学函数
$I$	组成的输入量
$O$	组成的输出量
$\Omega$	换算因子

$K, L, P, Q, Y$	一般变量或数量
$\partial F / \partial P$	偏导数(敏感系数)
$r(P, Q)$	量 $P, Q$ 的相关系数
$R$	相关性矩阵
$u(P)$	量 $P$ 的标准不确定度
$u^2(P)$	量 $P$ 的方差
$u(P, Q)$	量 $P, Q$ 的协方差
$U$	方差/协方差矩阵
$v(P)$	量 $P$ 的相对标准不确定度

5 基本原理

## 5.1 混合气体组成的表述

混合物中组成量的通用术语为“含量”。这一术语仅用来描述和定性，如没有进一步的限定，不适合也不足以定量表述组分的量。

定量描述需要将含量表述为“组成量”的值(数值和单位的乘积)。

为此,根据概念不同,将在3.1中定义的六个组成量分成两组,分别称为分数和浓度。术语“分数”和“浓度”本身是不完整的,在没有“质量”“摩尔”和“体积”其中之一修饰时,不能用于含量的定量描述。

在定量表述混合气体组成时,量(如摩尔分数或质量浓度)应与组分的名称或化学符号结合使用。

示例 1：用摩尔分数表示氮中氢混合气体中氢的含量为  $x(\text{H}_2) = 0.1$ 。

示例 2：在压力为 101.325 kPa、温度为 25 ℃时，用质量浓度表示空气中二氧化硫含量为  $\beta(\text{SO}_2) = 1 \text{ mg/m}^3$ 。

混合气体的组成可由混合气体的制备数据获得,也可由对混合气体进行分析获得。如果从制备获得,则组成表示制备的混合气体中各组分的制备值,这里的组分是指被混合的各原料气,原料气可以是严格意义上的纯气体,也可以是组成已知的混合气体;如果从分析获得,则组成表示分析结果,该组成为分析组分(定量测定的明确的化学物质)和底气(补充气)。

经常用分数表示混合气体制备的结果。如果一种混合气体含有  $N$  种组分，混合气体中各组分的量均用物质的量计量，分别为  $n_1, n_2, \dots, n_N$ ，任一组分  $i$  的摩尔分数  $x_i$  可用公式(3)计算：

如果混合气体的组成以质量计量, 分别为  $m_1, m_2 \dots, m_N$ , 则任一组分  $i$  的质量分数  $w_i$  可由公式(4)计算:

如果混合气体的量均以体积计量, 分别为  $V_1, V_2, \dots, V_N$ , 则任一组分  $i$  的体积分数  $\phi_i$  可由公式(5)计算:

通常用浓度表示混合气体的分析结果,如果指定的分析组分  $i$  在样品中的量以物质的量  $n_i$  计量,在给定的温度压力下,样品体积为  $V_s$ ,则摩尔浓度(物质的量浓度)  $c_i$  由公式(6)给出:

如果分析组分的量以质量  $m_i$  计量, 则质量浓度  $\beta_i$  由公式(7)给出:

如果分析组分的量以体积  $V_i$  计量，则体积浓度  $\sigma_i$  由公式(8)给出：

在以上所有表达式中,样品的体积与温度和压力相关。在以体积浓度表示时,被分析物的体积也与温度和压力相关。对于这两个体积,所处的状态条件应相同。

关于温度和压力对组成量的影响如下：

- 状态条件对摩尔浓度和质量浓度影响很大；
  - 状态条件对体积分数和体积浓度几乎无影响；
  - 摩尔分数和质量分数完全与状态条件无关。

假定混合气体是均匀的，本文件适用的前提条件是混合气体在状态条件(温度和压力)下应完全处于气态，该要求适用于所有的量，除此之外，以下情况(体积浓度和体积分数)还应满足以下要求：

- a) 在状态条件下,所研究的单一组分混合前完全处于气态时,体积浓度才适用;
  - b) 体积分数只有在状态条件下,所有组分混合前完全处于气态的情况才适用。

对于单一组分的气体，完全气化是指在给定温度下，压力远低于其饱和蒸气压，或者，温度远高于其临界温度；对于混合气体而言，完全气化是指在给定温度下，压力远低于其露点压力，或者，温度远高于其临界凝析温度。即，状态条件要与凝析区域对应的状态条件相差较大。附录 A 中描述了在给定状态下，评估混合气体及其组分是否完全气化的方法。

如果无法保证混合气体是均匀、稳定的,那么以下组成量的换算等步骤就非常复杂。举例来说,在对应状态条件下,混合气体不稳定,即混合气体组分间发生化学反应,那么混合气体组成与时间相关并应进行相应描述(使用按时间平均的量,或者建立与时间相关的函数关系)。类似的,对于不均匀混合气体,可使用空间分布法或者空间平均法。然而,这种情况已经超出了本文件的范围。

## 5.2 不同量之间换算

根据以下量的基本关系式对不同组成量进行换算，该关系式既适用于纯气体，也适用于混合气体：

- 物质的量,  $n$ ;  
——质量,  $m$ ;  
——体积,  $V$ 。

物质的量和质量之间的关系,由公式(9)给出:

式中：

$M$ ——气体或混合气体的摩尔质量。

通过元素的摩尔质量计算纯气体的摩尔质量(见 8.1.1),通过混合气体的组成及组分的摩尔质量计算混合气体的摩尔质量(见 8.2.1)。

公式(10)给出了物质的量与体积之间的关系式：

式中：

$p$  ——气体或混合气体的压力；

Z ——气体或混合气体的压缩因子；

$R$  ——摩尔气体常数；

$T$ ——气体或混合气体的温度。

公式(10)是真实气体的一般状态方程。纯气体的压缩系数可以通过维里系数表(见 8.1.2)进行估算。混合气体的压缩系数可以通过混合气体的组成和组分的维里系数(见 8.2.2)进行估算。

公式(11)给出了质量和体积之间的关系式：

式中：

$\rho$ ——气体或混合气体的密度。

通过将公式(9)、公式(10)、公式(11)合并,可将  $M$ 、 $Z$ 、 $\rho$  三个量进行关联得到公式(12):

因此,这些量中只有其中两个量是独立的。本文件中,组成量之间的换算是在  $M$  和  $Z$  已知的情况下进行的。

除了以上公式，在分数和浓度间换算时，还需要已知混合气体的量与组分的量之间的关系。

如果一个混合气体样品  $s$  中含有  $N$  个组分,  $1, 2, 3, \dots, N$ , 则混合气体样品的物质的量  $n_s$ , 等于各组分的物质的量之和[见公式(13)]:

类似的，混合气体样品的质量等于各组分质量之和，见公式(14)：

虽然混合物的物质的量和质量可由各组分的物质的量和质量直接相加,但是组分的体积相加却只是近似等于混合气体的体积。在理想状态条件下,混合气体样品的体积  $V$ , 与组分体积之间的关系如公式(15)所示:

式中：

$f_s$ ——混合气体 s 的混合因子。

在大多数应用中,混合因子可视为 1(见 8.2.3)。

### 5.3 不同状态之间的换算

如果混合气体的表示量与温度和压力相关，则有必要引入参考条件，以方便进行比对。因此，需要制定相关的方法，将任一混合气体的组成，由给定的状态条件换算为特定的参考条件，根据 5.2 中的公式(10)可得，该换算涉及的基本关系是，纯气体或者混合气体样品在给定状态条件下( $p, T$ )的体积  $V(p, T)$  与同一样品在特定参考条件下( $p_{ref}, T_{ref}$ )的体积  $V(p_{ref}, T_{ref})$  之间的关系见公式(16)：

$$\frac{V(p, T)}{V(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})} = \frac{p_{\text{ref}} \times T \times Z(p, T)}{p \times T_{\text{ref}} \times Z(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})} \quad \dots \dots \dots \quad (16)$$

6 主要方法

## 6.1 不同组成量之间的换算

### 6.1.1 某一分析组分含量的换算

不同组成量间的换算,指的是混合气体在给定状态条件(压力  $p$  和温度  $T$ )下进行的换算。在进行换算时,需要乘以一个换算因子,在大多数情况下,该换算因子为一个系数,由组分  $i$  和混合气体样品  $s$  的一个或者几个量组成。例如,按照公式(17)将摩尔浓度  $c_i$  换算为质量分数  $w_i$ :

式中：

$Z_s$  ——给定状态条件( $p, T$ )下混合气体 s 的压缩因子;

$M_s$ ——混合气体 s 的摩尔质量；

$M_i$ ——组分  $i$  的摩尔质量。

摩尔质量  $M$ 、压缩因子  $Z$  和密度  $\rho$  这三个相关量中,根据选用的两个量的不同,换算因子的表示也不同。在本文件中,换算因子通常用  $M$  和  $Z$  来表示。压缩因子的数据利用纯气体或者混合气体的密度数据,根据 5.2 中的公式(12)得出。

在第 8 章中,给出了换算所需输入量的确定方法。

除了摩尔分数和质量分数之间的换算外,如果研究的状态条件(压力和温度)与混合气体及其每个组分的冷凝范围相差较大,才能进行不同组成量间的换算。否则将容易导致严重错误或者误导性结果。例如:如果在研究的状态条件下,其中一个组分没有完全气化,那么该组分就不能用体积分数或者体积浓度来表示(见 3.1)。

表 1 给出了一整套用所研究组分和混合气体的摩尔质量和压缩因子表示的换算因子。将给定的量乘以表 1 中相应的因子，则可得到所需的量。

表 1 组成量之间的换算因子

所需量	给定量 $x_i$	给定量 $\phi_i$	给定量 $w_i$	给定量 $c_i$	给定量 $\sigma_i$	给定量 $\beta_i$
$x_i$	1	$\frac{Z_s}{f_s Z_i}$	$\frac{M_s}{M_i}$	$\frac{Z_s}{\alpha}$	$\frac{Z_s}{Z_i}$	$\frac{Z_s}{\alpha M_i}$
$\phi_i$	$\frac{f_s Z_i}{Z_s}$	1	$\frac{f_s M_s Z_i}{Z_s M_i}$	$\frac{f_s Z_i}{\alpha}$	$f_s$	$\frac{f_s Z_i}{\alpha M_i}$
$w_i$	$\frac{M_i}{M_s}$	$\frac{Z_s M_i}{f_s M_s Z_i}$	1	$\frac{Z_s M_i}{\alpha M_s}$	$\frac{Z_s M_i}{M_s Z_i}$	$\frac{Z_s}{\alpha M_s}$
$c_i$	$\frac{\alpha}{Z_s}$	$\frac{\alpha}{f_s Z_i}$	$\frac{\alpha M_s}{Z_s M_i}$	1	$\frac{\alpha}{Z_i}$	$\frac{1}{M_i}$
$\sigma_i$	$\frac{Z_i}{Z_s}$	$\frac{1}{f_s}$	$\frac{Z_i M_s}{Z_s M_i}$	$\frac{Z_i}{\alpha}$	1	$\frac{Z_i}{\alpha M_i}$
$\beta_i$	$\frac{\alpha M_i}{Z_s}$	$\frac{\alpha M_i}{f_s Z_i}$	$\frac{\alpha M_s}{Z_s}$	$M_i$	$\frac{\alpha M_i}{Z_i}$	1

$x_i$  —— 组分  $i$  的摩尔分数；  
 $M_i$  —— 组分  $i$  的摩尔质量；  
 $\phi_i$  —— 组分  $i$  的体积分数；  
 $Z_i$  —— 组分  $i$  的压缩因子；  
 $w_i$  —— 组分  $i$  的质量分数；  
 $M_s$  —— 混合气体 s 的摩尔质量；  
 $c_i$  —— 组分  $i$  的摩尔浓度；  
 $Z_s$  —— 混合气体 s 的压缩因子；  
 $\sigma_i$  —— 组分  $i$  的体积浓度；  
 $f_s$  —— 混合气体 s 的混合因子；  
 $\beta_i$  —— 组分  $i$  的质量浓度；  
 $\alpha$  —— 比值  $p/(RT)$  的缩写。

### 6.1.2 全组成的换算

如果混合气体的所有组成均已知,即,所有混合气体组分的含量以及底气的含量均可获得,换算因子通常可简化为组分的量。这可以通过求和关系来实现,即用组分量的加和表示单一或复杂混合气体的量,如公式(18)和公式(19)所示:

如果欲将组分的摩尔分数换算为其他的组成量，并且所研究的混合气体中所有组分的摩尔组成均已知，可根据组分数据，即摩尔分数  $x_k$ 、摩尔质量  $M_k$  和压缩因子  $Z_k$ ，利用公式(18)和公式(19)计算出任一所需的换算因子。唯一例外是，混合因子  $f$ ，不能用组分数据表示，而是需要单独估算。

表 2 中给出的换算因子根据混合气体量的求和关系获得,适用于全组成数据的换算。相关的求和关系在附录 B 中给出。给定的组成应使用分数表示,而所需的组成可以用分数或者浓度表示。将给定的量乘以表 2 中相应的因子即可获得所需的量。

原则上,这种方法也适用于以浓度表示的全组成换算。然而这种换算仅限于特殊情况,由于一般情况下不用浓度表示全组成,因此本文件不考虑这种换算。基于求和关系,将分数换算为浓度的表格在DIN 51896-1 中给出。

表 2 基于组分压缩因子的求和关系获得的组成量间的换算因子

所需量	给定量 $x_i$	给定量 $\phi_i$	给定量 $w_i$
$x_i$	1	$\frac{1/Z_i}{\sum \phi_k / Z_k}$	$\frac{1/M_i}{\sum w_k / M_k}$
$\phi_i$	$\frac{Z_i}{\sum x_k Z_k}$	1	$\frac{Z_i / M_i}{\sum w_k Z_k / M_k}$
$w_i$	$\frac{M_i}{\sum x_k M_k}$	$\frac{M_i / Z_i}{\sum \phi_k M_k / Z_k}$	1
$c_i$	$\frac{\alpha}{f_s \sum x_k Z_k}$	$\frac{\alpha}{f_s Z_i}$	$\frac{\alpha / M_i}{f_s \sum w_k Z_k / M_k}$
$\sigma_i$	$\frac{Z_i}{f_s \sum x_k Z_k}$	$\frac{1}{f_s}$	$\frac{Z_i / M_i}{f_s \sum w_k Z_k / M_k}$
$\beta_i$	$\frac{\alpha M_i}{f_s \sum x_k Z_k}$	$\frac{\alpha M_i}{f_s Z_i}$	$\frac{\alpha}{f_s \sum w_k Z_k / M_k}$

$x_i(x_k)$  ——组分  $i(k)$  的摩尔分数;

$\phi_i (\phi_k)$  ——组分  $i (k)$  的体积分数;

$w_i(w_k)$  ——组分  $i(k)$  的质量分数;

$c_i$  ——组分  $i$  的摩尔浓度;

$\sigma_i$  ——组分  $i$  的体积浓度;

$\beta_i$  ——组分  $i$  的质量浓度;

$M_i$  ( $M_k$ ) ——组分  $i$  ( $k$ ) 的摩尔质量;

$Z_i(Z_k)$  ——组分  $i(k)$  的压缩因子;

$f_s$  ——混合气体 s 的混合因子

$\alpha$  ——比值  $p/(RT)$  的缩写。

<sup>1</sup> 第一項在於只是將兩種語言的混合句作

注：所有的量均指所研究的混合气体给定状态条件（压力  $p$ ，温度  $T$ ）下的量。

## 6.2 不同状态条件之间的换算

在本文件中所涉及的六个组成量中,只有摩尔分数和质量分数与混合气体的状态条件( $p, T$ )无关。与之相反,组分的体积分数、摩尔浓度、质量浓度和体积浓度值均随温度和压力的变化而变化。变化范围取决于变化的程度、气体本身的性质和所研究的量(见 5.1)。

将这些量由给定的状态条件( $p, T$ )换算成指定的参考条件( $p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}$ )，需要乘以换算因子，如公式(20)~公式(23)所示：

$$\beta_i(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}) = \frac{p_{\text{ref}} \times T \times Z_s(p, T)}{p \times T_{\text{ref}} \times Z_s(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})} \times \beta_i(p, T) \quad \dots \dots \dots \quad (21)$$

$$\sigma_i(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}) = \frac{Z_s(p, T) \times Z_i(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})}{Z_s(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}) \times Z_i(p, T)} \times \sigma_i(p, T) \quad \dots \dots \dots \quad (22)$$

$$\phi_i(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}) = \frac{f_s(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}) \times Z_s(p, T) \times Z_i(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})}{f_s(p, T) \times Z_s(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}) \times Z_i(p, T)} \times \phi_i(p, T) \quad \dots \dots \dots \quad (23)$$

不使用公式(20)~公式(23),利用摩尔分数或质量分数也可完成向其他状态条件的换算。

换算为参考条件只适用于所研究的参考条件(温度和压力)均可确保混合气体和每一个指定分析组分均不产生凝析的情况。否则将会导致严重错误或者误导性结果。例如:如果其中一个组分在所研究的参考状态条件下没有完全气化,那么该组分的含量就不能用体积分数或者体积浓度来表示(见 3.1)。

7 实际应用

## 7.1 不同组成量之间的换算

不同组成量之间相互换算的因子可能包括所研究组分  $i$  的数据(摩尔质量  $M_i$ , 压缩因子  $Z_i$ )和整个混合气体  $s$  的数据(摩尔质量  $M_s$ , 压缩因子  $Z_s$ , 混合因子  $f_s$ )。

如果能够获得所需组分和混合气体的数据,可直接使用表 1 给出的因子。实际上,通常难以获得给定状态条件(温度  $T$ ,压力  $p$ )下组分的压缩因子。在这种情况下,这些量应通过现有的数据去估算,例如利用维里系数(见 8.1)。

然而关键问题是缺少混合气体的数据。除了空气在实际应用中可看作是纯气体，其他混合气体的摩尔质量和体积特性(压缩系数、混合系数)通常无法获得，也无法进行测量。为了解决该问题，本文件给出以下两种选择方案。

- a) 如果混合气体的组成全部由摩尔分数、质量分数或体积分数表示,换算成其他量所需的混合气体的混合特性数据大都可通过组分性能数据的加权平均值进行表示。利用这些求和规则和表 2 给出的换算因子,可完成分数向其他分数或浓度的换算。这些换算所需的输入量有:

  - 混合气体的全组成数据,
  - 相关的组分性能数据,
  - 混合因子的估算值(只在换算成浓度时需要)。

此方法一般应用在混合气体制备中，其中，从混合气体的制备配方，可获得所有的组成，关于此类换算在 7.3 中给出更加详细的说明。

混合的组分可以是纯气体也可以是特定的混合气体。如，干燥空气是已知摩尔质量和压缩因子的特种气体，干燥空气中的 SO<sub>2</sub> 校准混合气体可以方便地按二元混合气体处理，而不是 SO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、Ar、CO<sub>2</sub> 等的混合气体。

- b) 如果不能确定混合气体的全组成,换算因子的评估方法就取决于所涉及的混合气体的性能数

据、换算的预期不确定度和混合气体组成的现有信息。此方法一般用于混合气体的分析中，此时通常只有指定分析组分被定量检出，无需了解平衡气(底气)的组成。

关于此类换算将在 7.2 中给出更为详细的说明。

虽然并不知道混合气体的全组成，它可表示为由特定分析组分和一个半定量的特定底气组成的混合气体。然后就可以按照 a) 进行换算，其中，底气的相关性能数据可利用现有信息以适当的不确定度进行估算。

7.4 中给出了不同状态条件间的换算方法。

## 7.2 单一分析组分含量的换算

如果欲对单一分析组分含量进行换算，并且无法获得混合气体的全组成数据，则需要从表 1 中选择合适的换算因子，接下来对换算因子的要素进行检查，确定是否有合适的数据可用，或者能否利用以下信息进行估算。

- 对于指定分析组分的摩尔质量  $M_i$ ，从公认的参考资料中获取，或者按照 8.1.1 进行计算。
- 在给定的状态条件( $p, T$ )下，指定分析组分的压缩因子  $Z_i$ ，一般无法在发布的数据资料中获得，而是需要根据查表获得的维里系数按照 8.1.2 计算得到。
- 对于混合气体的摩尔质量  $M_s$ ，通常无法在发布的数据资料中获得，需要根据所有组分的精确组成数据进行计算。如果缺少这些数据，只有在特殊情况下，如底气为纯气体的微量组分，可以利用 8.2.1 中所述的方法进行估算。
- 在给定状态条件下( $p, T$ )，混合气体的压缩因子  $Z_s$ ，一般无法在发布的数据资料中获得。可按照 8.2.2，利用查表获得的维里系数和组成数据，或者直接利用 8.3 给出的简单近似，计算压缩因子的值。
- 在给定状态条件下( $p, T$ )，混合气体的混合因子  $f_s$ ，一般无法在发布的数据资料中获得。除特殊情况(如强相互作用)外，混合因子的值通常可取 1(见 8.2.3)。
- 对于  $\alpha$ ，是  $p/RT$  的比值，其值已知。

总之，如果缺少准确的混合气体全组成数据，除特殊情况外，就不能进行涉及混合气体摩尔质量的换算。由于不需要详细的混合气体组成数据，利用简单的估算，可进行与混合气体压缩因子和/或混合因子相关的换算。

## 7.3 全组成换算

当以摩尔分数、质量分数或体积分数表示的混合气体的全组成数据已知时，如果用其他组成量来表示这三个量中的任一个量，则需要确定表 2 中所需的换算因子。接下来检查换算因子的要素，确定是否有合适的数据可用或者能否利用现有信息进行估算。

除了组成数据，这些数据还可以从以下方式中获得：

- 对于指定分析组分或者其他组分的摩尔质量  $M_i (M_k)$ ，从公认的参考资料中获取或者按照 8.1.1 进行计算；
- 对于指定分析组分或者其他组分的摩尔质量  $Z_i (Z_k)$ ，无法在发布的数据资料中获得时，利用查表获得的维里系数按照 8.1.2 进行计算；
- 对于混合气体的混合因子  $f_s$ ，无法在发布的数据资料中获得时，除特殊情况(如强相互作用)外，混合因子的值通常可取 1；
- 对于  $\alpha$ ，是  $p/(RT)$  的比值，此值已知。

## 7.4 不同状态条件间的换算

不同状态条件之间的换算主要需要给定条件下某一组分和整个混合气体的压缩因子数据。对于不

同组成量间的换算,其主要问题是缺少混合气体的数据,在 7.2 和 7.3 中给出的解决此问题的对策同样适用于不同状态条件间的换算。由于不涉及混合气体的摩尔质量,对于此类换算,就不会遇到因缺少准确的全组成数据而无法估算摩尔质量的相关问题。

## 7.5 利用简单近似进行换算

### 7.5.1 理想气体的理想混合物

理想气体的理想混合物具有以下特点：

- 混合因子是 1( $f_s = 1$ )；  
 ——组分的压缩因子是 1( $Z_i = 1$ )。

因此,混合气体的压缩因子等于1,即 $Z_s=1$ 。这也表明组分的摩尔分数、体积分数和体积浓度相等,即 $x_i = \phi_i = \sigma_i$ 。

理想气体的理想混合物模型可适用于所有的混合气体，并可作为实用的基本近似方法。对于含有可凝结组分的混合气体，由于这种近似引起的换算的相对误差水平一般在 1% 左右，对于永久性气体组成的混合气体，换算误差就会小很多。

### 7.5.2 真实气体的理想混合物

真实气体的理想混合物具有以下特征：

- 混合因子为 1( $f_s=1$ )。这表明组分的体积分数和体积浓度相等, 即  $\phi_i = \sigma_i$ 。

真实气体的理想混合物模型适用于所有的混合气体。在绝大多数情况下，该近似方法比较准确，足以满足实际应用。但具有较强分子间作用力的混合气体（如共沸混合气体）除外。对于其他混合气体，由于这种近似方法引起的换算的相对误差水平一般在 0.3% 左右。

### 7.5.3 微量混合气体

微量混合气体是由底气 1 和序号为  $2, 3, \dots, N$  的若干组分组成, 组分的含量均很低。因此, 混合气体的压缩因子、密度、摩尔质量都近似认为是底气的相关量, 即:

$Z_s = Z_1, \rho_s = \rho_1, M_s = M_1$ , 另外, 可将混合因子视为 1, 即  $f_s = 1$ 。

对于底气的量在90%以上的混合气体，除涉及质量分数的换算之外，由于这种近似方法引起的换算不确定度一般在0.5%左右。

## 8 输入量及其不确定度

## 8.1 纯气体的数据

### 8.1.1 摩尔质量

根据分子式,利用元素的摩尔质量计算纯气体的摩尔质量。元素的摩尔质量应从最新发布的IUPAC 资料中获得(参考文献[6]为最新版本)。

注：在 IUPAC 资料中，元素的摩尔质量被称为原子量。

纯气体摩尔质量的标准不确定度取相关元素摩尔质量标准不确定度平方和的正平方根(见参考文献[3])。

示例：对于分子式为  $A_a B_b C_c$  的纯气体，其摩尔质量  $M$  及其标准不确定度  $u(M)$  分别由公式(24)和公式(25)计算：

式中：

$M_A, M_B, M_C$  —— 分别为元素 A、B、C 的摩尔质量；

$u(M_A), u(M_B), u(M_C)$  —— 分别为  $M_A, M_B, M_C$  的标准不确定度。

元素摩尔质量的不确定度的相关信息在参考文献[6]和[7]中给出。对于气体中常见的元素,如H、He、C、N、O、F、Ne、S和Cl,元素摩尔质量的相对标准不确定度约为 $10^{-4}$ 或者更小。对于常见的纯气体,其摩尔质量的相对标准不确定度具有相同的数量级。

对于混合气体中以指定组分出现的气体或液体，其摩尔质量及不确定度汇总在附录 C 中给出。

### 8.1.2 压缩因子

对于大多数纯气体，在常温和常压下，压缩因子与 1 稍有偏差。对于天然气中的纯气体组分，参考文献[8]和[9]给出了其在常用参考条件下(101.325 kPa, 0 °C 和 15 °C)的压缩因子。参考文献[10]中给出了在常用的参考条件下(101.325 kPa, 0 °C)，气体压缩因子的数据汇编。附录 C 中给出了 100 kPa、15 °C 下，有关气体的压缩因子数据汇编，这些压缩因子是利用参考文献[10]中的维里系数数据计算得到的。

通过规定的有效数字的位数可以获得表格中压缩因子不确定度的信息。对于有效数字取舍的相关详细信息可以参考文献资料。

对于与凝结范围相差较大的状态条件,主要利用查表获得的维里系数进行截断维里展开,来估算纯气体的压缩因子。这是因为即使在气体数据汇编中可查到的情况下,通常也只是特定参考条件下的压缩因子。如果无法获得所研究状态下的压缩因子,可以根据第二压力维里系数数据,使用3.2.5中的公式(2),通过线性截断进行估算得到公式(26):

式中：

$Z(p, T)$  ——在压力  $p$  和温度  $T$  下的压缩因子；

$B'(T)$  ——温度  $T$  下的第二压力维里系数。

公式(26)的适用条件是该状态条件下气体的密度小于其临界密度的 50% (见参考文献[11])。

温度在  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间时, 维里系数  $B'(T)$  可以使用公式(27)进行近似计算:

式中：

$B'$ 。——0 °C下的第二压力维里系数；

$B'_{30}$  ——30 °C下的第二压力维里系数;

$t$  ——温度,单位为摄氏度(℃),相应的, $T$  的单位为开尔文(K)。

根据参考文献[10],附录C汇总了0 °C和30 °C下的大量第二压力维里系数。其中,在参考文献[12]中,将大量的气体实验数据编入经验公式的参数中,通过这一途径,在给定温度范围内,可以近似估算出第二摩尔体积维里系数 $B(T)$ 。其他摩尔体积维里系数来源可以见参考文献[9]和[13]。

使用公式(26)时,应先利用公式(28),将摩尔体积维里系数  $B(T)$  换算为压力维里系数  $B'(T)$ :

对于利用公式(26)计算的压缩因子,可根据以下方法评价截断维里展开引起的不确定度。根据参考文献[11],压缩因子处于由3.2.5中的公式(1)和公式(2)线性截断得到的近似值之间。那么压缩因子 $Z$ 的最大误差为 $(1-Z)^2/Z$ 。用最大误差除以 $\sqrt{3}$ ,得出相对标准不确定度(误差范围内均匀分布的标准偏差)。

示例：当  $Z=0.9$  时，最大相对误差约为 1%，则相对标准不确定度为 0.6%。当  $Z=0.95$  时，最大相对误差和相对标

准不确定度分别减小至 0.25% 和 0.15%。在状态条件与凝结范围相差较大时，压缩因子小于 0.95 的情况较为罕见。

利用公式(27)计算维里系数数据的内插值,由于线性欠佳,不确定度需要根据实验研究进行估算(见参考文献[10]),在这一过程中内插的最大相对误差为2%,除以 $\sqrt{3}$ ,最大相对误差转化为相对标准不确定度,为1.2%。

利用公式(28)将摩尔体积维里系数转化为压力维里系数,不会引入额外的不确定度。

根据本条计算压缩因子数据的总的标准不确定度,由输入数据的标准不确定度和涉及的近似过程引入的标准不确定度合成,其值为相关数据平方和的正平方根(见参考文献[3])。例如,按照公式(26)和公式(27),通过维里系数  $B'$  和  $B'_{30}$ ,计算压缩因子  $Z(p, T)$ ,总的不确定度是以下数据的合成:

- a) 截断的不确定度[公式(26)],
  - b) 插入的不确定度[公式(27)],
  - c) 输入的维里系数的不确定度。

不确定度评估公式(29)和公式(30)如下:

$$u^2(Z) = p^2 \times u^2(B') + \frac{(1-Z)^4}{3Z^2} \quad \dots \dots \dots \quad (29)$$

其中：

在公式(30)中,等式右边第一项为内插误差的不确定度贡献,其值按最大误差的1.2%估算(假定最大误差出现在中间值,即 $t=15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,且向边界 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 逐步减小)。第二项, $u(B'_{\text{dat}})$ 代表维里系数 $B'_0$ 和 $B'_{30}$ 的平均不确定度。

注：通常， $B'$  和  $B'_{30}$  的估算至少有 80% 的共同误差。因此，在公式(30)中使用合成的平均不确定度。

在附录 C 中的维里系数数据中, 同时给出了维里系数数据  $B'_0$  和  $B'_{30}$  粗略估算的平均不确定度  $u(B'_{\text{dat}})$ 。

## 8.2 混合气体数据

### 8.2.1 摩尔质量

当按照 7.3 进行全组成换算时,不需要所研究混合气体的摩尔质量。本条涉及根据混合气体组成的相关信息估算摩尔质量,因此适用于按照 7.2 进行的单一分析组分含量的换算。

只有在特殊情况下才可查得混合气体的摩尔质量数据,如干燥空气(见参考文献[8]和[10])。因此,在通常情况下,混合气体的摩尔质量应根据混合气体的组成信息进行计算或估算。

混合气体的摩尔质量可以通过摩尔组成及组分的摩尔质量，按照公式(31)进行计算：

根据混合气体的组成数据,估算混合气体的摩尔质量,该估算的标准不确定度是利用标准不确定度传递公式,将公式(31)中组分摩尔质量和组分摩尔分数的标准不确定度合成得到。如何进行详细计算取决于混合气体组成的误差来源。最常见的情况是混合气体中的底气组分  $N$  的摩尔分数通过差值确定,而其他组分的摩尔分数分别独立确定,此时公式(31)则需要减去底气的摩尔分数,重新排列得到公式(32):

在这种情况下,混合气体摩尔质量的标准不确定度按公式(33)评估:

$$u^2(M_s) = \left(1 - \sum_{i=1}^{N-1} x_i\right)^2 \times u^2(M_N) + \sum_{i=1}^{N-1} x_i^2 \times u^2(M_i) + \sum_{i=1}^{N-1} (M_i - M_N)^2 \times u^2(x_i) \quad .....(33)$$

在其他情况下,例如,确定出所有组分的含量,对所确定的摩尔分数进行归一化处理,在计算不确定度时,应考虑加入组分数据相关性误差的协方差项(计算过程见 9.3、9.4,实例见附录 D 中示例 2)。

通常来说,在公式(33)中,最后一项(与组成数据相关的不确定度)是主要贡献量,而其他项(与纯气体的摩尔质量相关的不确定度)可忽略不计。

如果所研究的混合气体组成是以质量分数或体积分数给出,利用附录 B 中给出的相关求和关系,通过组分的摩尔质量可以计算出混合气体的摩尔质量。比如,以质量分数给出组成时,混合气体的摩尔质量可由公式(34)计算:

$$\frac{1}{M_s} = \sum_{i=1}^N \frac{w_i}{M_i} \quad \dots \dots \dots \quad (34)$$

该计算的不确定度分析，与基于摩尔组成计算的原理相同。

如果能够获得所研究混合气体组成的浓度信息,可以按照 7.5.1,按理想气体近似计算,将浓度换算成相应的分数,然后用分数估算混合气体的摩尔质量。

### 8.2.2 压缩因子

根据 7.3 进行全组成换算时,不需要所研究混合气体的压缩因子。因此该条适用于按照 7.2 进行的单一分析组分含量的换算,因为其涉及从混合气体组成相关信息估算压缩因子的计算。

只有在特殊情况下,才可查得混合气体的压缩因子,如干燥空气(见参考文献[8]和[10])。因此,一般来说,需要根据混合气体的组成信息计算或估算其压缩因子。

混合气体的压缩因子利用其摩尔组成和组分的压缩因子按照公式(35)进行计算：

在公式(35)中,混合气体中所有与状态条件相关的量,均指指定压力  $p$  和温度  $T$  下的量。

除非有具体信息,否则混合气体的混合因子可视为1(见8.2.3),此时公式(35)可化简为阿马伽定律的等价公式,见公式(36):

$$Z_s = \sum_{i=1}^N x_i \times Z_i \quad \dots \dots \dots \quad (36)$$

利用公式(36)计算的混合气体压缩因子的标准不确定度,是以下各量的合成:

- a) 由于将混合因子近似为 1 的误差引起的不确定度；
  - b) 组分压缩因子的不确定度；
  - c) 组分摩尔分数的不确定度。

将混合因子近似为 1 的相关不确定度按公式(37)进行计算(见 8.2.3):

对于公式(36)中 b) 和 c) 两个不确定度评估的分量, 其计算方式与 7.2.1 中的计算类似。

除在标准参考条件下可查表获得压缩因子，其他情况下，均需要采用 8.1.2 中的公式(26)进行截断维里展开，得到组分的压缩因子，再结合公式(36)进行计算，即：

$$Z_i(p, T) \approx 1 + B'_i(T) \times p$$

这一结合过程就相当于对整个混合气体使用截断维里展开，并且，按照以下公式，用组分维里系数之和表示混合气体的维里系数：

$$B'_s = \sum x_i \times B'_{i_s}$$

因此,其相关适用范围为整个混合气体的截断维里展开。这种近似适用于混合气体的密度低于其虚拟临界密度 50% 的状态条件(压力为  $p$ , 温度为  $T$ )<sup>[11]</sup>。A.2 详细说明了如何根据混合气体组分的临界数据使用截断维里展开。

需要注意的是,截断维里展开可能适用于整个混合气体,但在有些状态条件下,却不适用于一些单一组分。

从阿马伽定律,即公式(36),根据实际情况,可获得其他的近似结果。例如,混合气体是由一种或几种微量组分和底气组成,可以将底气的压缩因子作为混合气体压缩因子的准确近似值。

如果所研究的混合气体的组成以体积分数给出,可按照附录 B 中给出的相应求和关系,通过组分的压缩因子,按公式(38)计算出混合气体的压缩因子:

$$\frac{1}{Z_s} \approx \frac{f_s}{Z_s} = \sum_{i=1}^N \frac{\phi_i}{Z_i} \quad (38)$$

该计算的不确定度分析应与基于摩尔组成计算的不确定度分析原理相同。

如果所研究混合气体的现有信息是除摩尔分数和体积分数之外的其他量,按照 7.5.1,利用理想气体近似方法,将这些量换算成适当的分数,然后用于估算混合气体的压缩系数。

在任何情况下,均可按照 7.5,利用简单的近似估算混合气体的压缩因子。

注:在 ISO 12213 第 1 部分~第 3 部分和 GERC 上发表的文章中,给出了根据天然气的组成或其他物性参数数据计算其压缩因子的精确过程。

### 8.2.3 混合因子

按照 7.2 进行单一分析组分含量的换算和按 7.3 进行全组分的换算都可能需要估算混合因子。

除了如共沸混合气体等组分间有强相互作用的混合气体外,在状态条件远处于凝结范围之外时,混合气体的混合因子可近似为 1。因此,如缺少具体信息,混合因子  $f_s$  都可视为 1。该近似方法的相关不确定度可以通过公式(39)进行估算:

$$u^2(f_s = 1) = \frac{1}{2} \times \frac{\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i^2 \times x_j^2 \times (Z_i - Z_j)^2}{\left(\sum_{k=1}^N x_k \times Z_k\right)^2} \quad (39)$$

注:通过观察发现,在大多数情况下,对于两种气体  $i$  和  $j$ ,其互交维里系数  $B'_{ij}$  的值介于维里系数  $B'_i$  和  $B'_j$  之间(见参考文献[19]),该不确定度评估是以此为基础进行的。

如果所研究混合气体的现有信息是除摩尔分数之外的其他量,则应按照 7.5.1,利用理想气体近似原则,将其换算成摩尔分数,然后按照公式(39)进行不确定度评估。

根据公式(39),在标准参考条件下非极性混合气体的标准不确定度的数量级为  $10^{-3}$ 。

## 8.3 不确定度的粗略评估

对于通过 8.1 和 8.2 中给出的方法确定的组分和混合数据,其总的标准不确定度可以按以下方法进行粗略评估:

——对于组分数据,可以用公式(40)和公式(41)进行评估:

$$u(M_i) \approx 0 \quad (40)$$

$$u(Z_i) \approx \frac{|1 - Z_i|}{\sqrt{3}} \quad (41)$$

——对于混合数据,可以用公式(42)~公式(44)进行评估:

$$u(M_s) \approx \sqrt{\sum_{k=1}^{N-1} (M_k - M_N)^2 \times u^2(x_k)} \quad (42)$$

$$u(Z_s) \approx \frac{|1 - Z_s|}{\sqrt{3}} \quad (43)$$

$$u(f_s) \approx 0 \quad (44)$$

在公式(42)中,第  $N$  相组分为底气,其在混合气体中的含量根据差减法确定。如果按照理想气体

近似计算,压缩因子近似为1,公式(41)和公式(43)将不适用。

对于组分和混合数据,以及根据这些数据获得的压缩因子的不确定度,可按照 8.1、8.2 和第 9 章中规定的不确定度详细计算方法,进行更准确地评估。

## 9 换算的不确定度

## 9.1 总则

在大多数实际应用中,按照本条款描述过程进行的不确定度换算,需要利用计算机技术。其中出现的数学表达式非常复杂,但是通过设计好的计算机程序进行计算却非常简单。附录 E 中给出了可实现该目的的计算程序。不建议本文件的使用者进行人工计算,除了:

- a) 最简单的计算情况;
  - b) 程序校验。

## 9.2 单一分析组分的换算

单一分析组分不同组成量的换算需要乘以换算因子,示意如公式(45)所示:

式中：

$O$ ——输出量(欲求量);

$\Omega$  ——换算因子；

$I$  ——输入量(已知量)。

假如换算因子的值与输入量无关,应按照公式(46)评估输出量的标准不确定度。

$$\left[ \frac{u(O)}{O} \right]^2 = \left[ \frac{u(\Omega)}{\Omega} \right]^2 + \left[ \frac{u(I)}{I} \right]^2 \quad \dots \dots \dots \quad (46)$$

利用相对标准不确定度与标准不确定度的关系， $v(x) = u(x)/|x|$ ，公式(46)可简化为公式(47)：

一般来说,换算因子是一个包括所研究的组分量、混合气体量,以及表征所研究的状态条件量  $\alpha = p/(RT)$  的乘积或比值,如公式(48)所示:

$$\Omega = \frac{K \times L \times \dots}{P \times Q \times \dots} \quad \dots \dots \dots \quad (48)$$

根据  $\Omega$  的数学模型, 换算因子的相对标准不确定度按公式(49)进行评估:

公式(49)成立的前提是,假设  $K, L, \dots, P, Q, \dots$  这些参数值均为独立测得。否则,如果具有显著相关性应考虑并加入公式中。同样,如果换算因子的值是通过输入量的数据估算得到,如果具有显著相关性也应考虑并加入公式中。

在所有不确定度计算中,均假定所研究的状态条件(压力  $p$ ,温度  $T$ )不会引入不确定度,并且忽略了摩尔气体常数  $R$  的不确定度。

注：在指定的状态条件不准确的情况下进行换算时，不确定度的计算也应进行相应的修正。修正项不仅包括  $v^2(p)$ 、 $v^2(T)$  或类似附加项，还包括由状态条件误差与所涉及状态相关量误差的相关性以及状态相关量间误差的相关性引起的协方差项。

示例：质量浓度换算为摩尔分数按公式(50)进行：

假定所研究的给定状态条件不会引入不确定度，并且忽略了摩尔气体常数  $R$  的不确定度，则摩尔

分数  $x_i$  的相对标准不确定度  $v(x_i)$  可通过公式(51)进行计算:

该不确定度是在假定  $Z_s$ 、 $M_i$ 、 $\beta_i$  互不相关或者相关性不显著的情况下进行计算的。如果混合气体的压缩因子通过组成计算得到,或者其值与所研究分析组分的浓度具有较强的相关性,用此公式计算的不确定度则是错误的。

由于可准确获得纯气体的摩尔质量(见 8.1.1),通常忽略摩尔质量的不确定度  $v(M_i)$ 。质量浓度向摩尔分数换算的不确定度计算公式可简化为公式(52):

对于其他换算，如果仅使用了独立确定的混合数据，也可进行类似处理。

如果无法获得计算换算因子所需的混合数据,可利用 8.2 中给出的方法,根据纯气体数据和组成数据对换算因子数据进行估算。因此,得到的换算因子结果还与所研究组成的含量有关。这表明,换算因子  $\Omega$  的误差和计算不确定度时应包括的输入量  $I$  的误差之间具有相关性。

如果  $\Omega$  与  $I$  相关, 则公式(45)的不确定度按公式(53)进行计算:

$$v^2(O) = v^2(\Omega) + v^2(I) + 2 \times \frac{1}{\varrho} \times \frac{\partial \Omega}{\partial I} \times v^2(I) \quad \dots \dots \dots \quad (53)$$

在公式(53)中,如果公式(54)成立,关于  $v^2(I)$  的相关项可以忽略。

$$\left| \frac{I}{\Omega} \times \frac{\partial \Omega}{\partial I} \right| \leqslant 0.1 \quad \dots \dots \dots \quad (54)$$

如果  $\Omega$  的分子或者分母中的任意一个由单一的数值构成,该条件就意味着所研究的组成对有关混合气体特性的最大贡献不超过 10%。

如果公式(54)的条件成立,公式(46)、公式(47)仍然适用。例如,在上述情况下,如混合气体的换算因子是根据其组成估算的,只要所研究组分的贡献量不超过10%,那么仍可按照公式(51)和公式(52)计算不确定度。

否则,应根据输入数据,如混合气体的组成数据和组分性能数据,进行不确定度的传递计算(见9.3)。

### 9.3 全组成换算

从表 2 中选择相应的换算因子进行全组成换算。按照这种方法,所研究的输入量分数(如质量分数  $w_i$ )乘以一个因子,即可完成换算,该因子由同一质量分数( $w_k$ )表示的混合气体组成数据和组分性能数据( $M_k$  和/或  $Z_k$ )组成,也可能会出现  $\alpha = p/(RT)$  和混合因子  $f_s$ 。

例如,按照公式(55)将质量分数换算为摩尔分数:

$$x_i = \frac{w_i/M_i}{\sum w_k/M_k} \quad \dots \dots \dots \quad (55)$$

用该方法得到换算公式的通用数学模型,如公式(56)所示:

$$O_i = F_i(I_1, I_2, \dots, I_N, M_1, M_2, \dots, M_N, Z_1, Z_2, \dots, Z_N, f_i, g) \quad \dots\dots\dots(56)$$

式中：

$Q_i$  ——组分  $i$  的输出量;

$F_i$  ——组分  $i$  换算公式的数学函数关系。

$I_i$  ——组分  $i$  含量的输入量;

$I_k$  ( $k \neq i$ )——组分  $k$  含量的输入量;

$M_i$  ( $M_k$ ) ——组分  $i$  ( $k$ ) 的摩尔质量;

$Z_i(Z_k)$  ——组分  $i(k)$  的压缩因子;

$\alpha$  ——等于  $p/(RT)$  的值。

按照公式(56)得到的单一输出量  $O_i$  的标准不确定度由输入量引起的不确定度合成,如公式(57)所示:

$$u^2(O_i) = \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial F_i}{\partial Z_k} \right)^2 \times u^2(Z_k) + \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial F_i}{\partial M_k} \right)^2 \times u^2(M_k) + \left( \frac{\partial F_i}{\partial f_s} \right)^2 \times u^2(f_s) \\ + \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial F_i}{\partial I_k} \right)^2 \times u^2(I_k) + 2 \times \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N \left( \frac{\partial F_i}{\partial I_k} \right) \times \left( \frac{\partial F_i}{\partial I_l} \right) \times u(I_k, I_l) \quad \dots \dots \dots (57)$$

式中：

$P, Q$  ——在公式(56)的右侧出现的任一量;

$u(P)$  ——量  $P$  的标准不确定度;

$u^2(P)$  ——量  $P$  的方差, 标准不确定度的平方;

$u(P, Q)$  ——量  $P$  和  $Q$  的协方差;

$\partial F_i / \partial P$  ——量  $P$  的偏导数。

按照公式(57)计算不确定度,不确定度  $u(\alpha)$ 可以忽略。如果涉及混合因子  $f_s$ ,一般可近似为 1,则不确定度  $u(f_s)$ 由此近似引起(见 8.2.3)。

由于混合气体组分含量以分数表示时,总和定义为1,所以公式(57)的最后一个加和项考虑了全组分的显著相关性。

在混合气体含有平衡组分  $N$  的情况下,其含量通过差减法确定,而其他组分含量独立确定。通过不考虑底气的含量可以避免相关性的使用。然而这种方法一般不实用,而且具有计算缺陷。因此,在此标准中,彻底解决了组成数据的相关性问题。在 9.5 中给出了确定输入组成数据方差和协方差的过程。

按照公式(57)计算全组成换算的不确定度，在电子表格中使用微积分计算会更加方便，如 9.4 中所述。

只要量  $O_i$  严格不相关,即可单独计算单一换算结果  $O_i$  的不确定度。然而,如果几个量用于同一应用,就应考虑它们的相关性。通过协方差  $u(O_i, O_j)$  对相关性进行量化,协方差通过输入量的方差和协方差进行计算,如公式(58)所示:

$$\begin{aligned}
& u(O_i, O_j) = \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial F_i}{\partial Z_k} \right) \times \left( \frac{\partial F_j}{\partial Z_k} \right) \times u^2(Z_k) + \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial F_i}{\partial M_k} \right) \times \left( \frac{\partial F_j}{\partial M_k} \right) \\
& \quad \times u^2(M_k) + \left( \frac{\partial F_i}{\partial f_s} \right) \times \left( \frac{\partial F_k}{\partial f_s} \right) \times u^2(f_s) + \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial F_i}{\partial I_k} \right) \times \left( \frac{\partial F_j}{\partial I_k} \right) \times u^2(I_k) \quad \dots\dots (58) \\
& \quad + \sum_{k=1}^{N-l} \sum_{l=k+1}^N \left[ \left( \frac{\partial F_i}{\partial I_k} \right) \times \left( \frac{\partial F_j}{\partial I_l} \right) + \left( \frac{\partial F_i}{\partial I_l} \right) \times \left( \frac{\partial F_j}{\partial I_k} \right) \right] \times u(I_k, I_l)
\end{aligned}$$

在该公式中,符号与公式(57)中使用的符号相同。

按照公式(58)计算全组成换算输出数据的协方差，在电子表格中使用微积分计算会更加方便，如9.4中所述。

## 9.4 使用微积分计算不确定度

对于量  $Y$ , 指定为几个输入量  $P, Q, \dots$  的函数, 其不确定度按公式(59)进行计算:

$$u^2(Y) = \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)^2 \times u^2(P) + \left(\frac{\partial Y}{\partial Q}\right) \times u^2(Q) + \dots + 2 \times \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right) \times \left(\frac{\partial Y}{\partial Q}\right) \times u(P, Q) + \dots \quad \dots\dots (59)$$

在该公式中,  $(\partial Y / \partial P) \times u(P)$ 、 $(\partial Y / \partial Q) \times u(Q)$  等乘积, 由偏导数和相关输入量的标准不确定度组成, 可以通过有限差分进行近似计算, 如公式(60)所示:

如果在公式(59)中不存在相关项,或者其值较小,标准不确定度  $u(Y)$  可以通过计算每一输入量的偏差,求其平方和的平方根得到。利用电子表格进行估算会更加便利(见参考文献[4]和[5])。

如果包括相关性,也可使用同样的方法。输入的协方差  $u(P, Q)$  则表示为标准不确定度  $u(P)$ 、 $u(Q)$  和相关系数  $r(P, Q)$  的乘积,如公式(61)所示:

此时,相关项按公式(62)进行表示:

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right) \times \left(\frac{\partial Y}{\partial Q}\right) \times u(P, Q) = \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right) \times u(P)\right] \times \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial Q}\right) \times u(Q)\right] \times r(P, Q) \quad \dots \dots \dots \quad (62)$$

根据公式(60),用有限差分近似法,根据偏差和相关系数的乘积计算相关项。通过电子表格可以很容易地计算相关项的数值。

有效差分近似法同样适用于输出协方差的计算,如公式(63):

$$u(Y, Y') = \left( \frac{\partial Y}{\partial P} \right) \times \left( \frac{\partial Y'}{\partial P} \right) \times u^2(P) + \left( \frac{\partial Y}{\partial Q} \right) \times \left( \frac{\partial Y'}{\partial Q} \right) \times u^2(Q) + \dots \\ + \left[ \left( \frac{\partial Y}{\partial P} \right) \times \left( \frac{\partial Y'}{\partial Q} \right) + \left( \frac{\partial Y}{\partial Q} \right) \times \left( \frac{\partial Y'}{\partial P} \right) \right] \times u(P, Q) + \dots \quad (63)$$

公式(63)中出现的所有项,均可由输出量的偏差和输入的相关系数的乘积计算得到。

## 9.5 输入组成数据的方差和协方差

### 9.5.1 概述

通过对确定输入组成的过程进行不确定度分析,可得到输入组成数据的方差和协方差。对于分析的混合气体,该过程是某一分析过程或者几个分析过程的组合。对于合成的混合气体,该过程则是一个制备过程,但是常常与进行分析验证的分析过程相结合。

对于某一特定分析组分的含量,其方差分别由确定混合气体分析或混合气体制备结果相关参数的方差合成。在相应参数具有相关性的情况下,不确定度的计算就应包含其协方差。其计算公式的一般形式与公式(57)相同。然而,在通常情况下,通过追溯到分析过程或制备过程的基本输入变量可以避免这些相关性。

不同分析组分含量的协方差是由所有共同相关参数的方差和相关参数间的协方差合成得到的。该计算公式的一般形式与公式(58)相同。但是,尽管不同分析组分独立测定,即没有显著的共同误差,组成数据的完整化和归一化(见 9.5.2.1)也会引起显著相关性。根据 9.5.2 计算与相关性有关的协方差。

### 9.5.2 全组成数据的相关效应

### 9.5.2.1 概述

根据定义，在任何混合气体中，混合气体组分的摩尔分数之和为 1。这同样适用于质量分数和体积分数。在气体分析中，这主要应用于两个不同的目的：

- 确定底气的量分数，使混合气体的组成数据完整化；  
——通过归一化因子修正初始组成数据。

在上述两种情况下,结果均是组成数据系列,其中指定组分的分数之和为1。这就意味着在不确定度计算时应将组分分数误差间的显著相关性计算在内。

### 9.5.2.2 使用差减法求底气的量分数

通常情况下，在全组分混合气体分析中，底气的量分数并不能直接测定，而是通过从 1 差减，即，求其他组分量分数之和，再用 1 减去该和。

假设混合气体有  $1, 2, \dots, N$ ,  $N$  种组分, 第  $N$  种组分为底气。其他组分的量分数可以分别确定, 摩尔分数  $x_1, x_2, \dots, x_{N-1}$  的不确定度分别表示为  $u(x_1), u(x_2), \dots, u(x_{N-1})$ , 并且任何组分  $x_i$  间不存在协方差, 则底气的摩尔分数及其不确定度分别可由公式(64)和公式(65)计算:

在公式(64)中,假设各个量互不相关,则摩尔分数  $x_1, x_2, \dots, x_{N-1}$  的误差就引起了摩尔分数  $x_N$  的误差。由于该误差的相关性,就存在底气与任一其他组分间的协方差,如公式(66)所示:

对于任一有关组成  $x_1, x_2, \dots, x_N$  换算的不确定度计算都应包括这些协方差。

### 9.5.2.3 利用因子进行归一化

在天然气分析中,主组分甲烷的含量通常直接确定。归一化过程是通过利用归一化因子  $\frac{1}{\sum x'_k}$ , 按照公式(67),使初始摩尔分数  $x'_1, x'_2, \dots, x'_N$  归一化:

$$x = \frac{x}{x}$$

一个独立确定的, 其不确定度分别为  $\nu(\gamma'_1), \nu(\gamma'_2), \dots$

假定初始摩尔分数  $x_1, x_2, \dots, x_N$  是完全独立确定的, 其不确定度分别为  $u(x_1), u(x_2), \dots, u(x'_N)$ , 任何摩尔分数  $x'_i$  之间不存在协方差。在公式(67)中, 任一初始摩尔分数的偏差均会引起归一化因子的偏差, 从而导致所有归一化量分数的偏差。由于该相关性, 任意两个归一化的摩尔分数都有一个协方差, 如公式(69)所示。然而, 除了影响相关性, 归一化还改变了分析组分分数的方差, 如公式(68)所示。

$$u^2(x_i) = \frac{(1 - 2x_i) \times u^2(x'_i) + x_i^2 \times \sum_{k=1}^N u^2(x'_k)}{\left(\sum_{k=1}^N x'_k\right)^2} \quad \dots \quad (68)$$

$$u(x_i, x_j) = \frac{-x_i \times u^2(x'_j) - x_j \times u^2(x'_i) + x_i \times x_j \times \sum_{k=1}^N u^2(x'_k)}{\left(\sum_{k=1}^N x'_k\right)^2} \quad \dots \dots \dots (69)$$

对组成  $x_1, x_2, \dots, x_N$  的所有换算的不确定度计算过程,都应包括归一化引起的方差和协方差。

10 应用建议

混合气体的组分含量通常应以摩尔分数表示,除非有特殊原因才使用其他量表示。推荐使用摩尔分数,这是因为该量与状态条件完全无关,并且,在许多应用中需要使用体积分数,该值可近似使用摩尔分数,相比之下,质量分数却不具备该特点。

换算的不确定度水平应尽量与所研究输入组成的不确定度相匹配。例如,若需要换算的输入量的不确定度为 10%,精心设计计算方法,去评估一个相对不确定度只有 0.1% 左右的换算因子,则纯属浪费精力。

对于单一的或指定的组分含量,利用表1中相关的换算因子进行不同组成量之间的主要换算。从7.5.1~7.5.3中选择与所研究混合气体最相关的近似方法,然后根据第8章给出的方法,推导出所需的

组分和混合气体的所有物性参数值(和相关不确定度),作为换算因子的输入量。使用第9章给出的方法,评估换算的不确定度。

在极少数情况下,对于特殊的混合气体,7.5.1~7.5.3给出的近似方法均不适用。然而,仍可根据第8章给出的方法,计算表1中的输入参数。

使用表2中给出的相关换算因子进行全组成不同组成量之间的主要换算。利用8.1.2中给出的方法,计算出混合气体组分的压缩因子(及其相关不确定度),作为换算因子所需的输入量。如果需要,按照8.2.3评估混合因子及其不确定度。换算不确定度的评估按照第9章描述的方法进行。

如果必要,使用6.2中的公式(20)~公式(23),换算至参考条件,按照9.5.2.2和9.5.2.3所述的相应情况推导出所需的输入量。

## 附录 A (规范性) 状态条件的评估

#### A.1 利用饱和蒸气压数据评估是否可能发生凝结

### A.1.1 综述

本条给出了给定状态条件下(压力、温度),主要使用饱和蒸气压数据,评估混合气体及其组分是否可能发生凝结的方法。

### A.1.2 纯气体

在温度  $T$  下,如果纯物质的压力  $p$  低于其饱和蒸气压  $p_{\text{vap}}(T)$ ,那么在温度  $T$ 、压力  $p$  下,该物质完全以气态存在。

由于饱和蒸气压随温度的升高而增大,对这一准则做以下延伸。当任意温度  $T' \leq T$  时,如果纯物质的压力  $p$  低于其饱和蒸气压  $p_{\text{vap}}(T')$ ,那么在温度  $T$ 、压力  $p$  下,该物质完全以气态存在。

在纯物质的理化性质数据汇编中可查到纯气体的饱和蒸气压数值,例如参考文献[11]和[12]。参考文献[10]中给出了其他的参考资料(尤其是参考文献[10]中的C.16~C.21)。

### A.1.3 混合气体

在温度  $T$  下,如果混合气体 s 的压力  $p$  低于其露点压力  $p_{\text{dew},s}(T)$ ,则在压力  $p$  和温度  $T$  下,混合气体 s 完全以气态存在。

如 A.1.2,该准则可以做如下延伸。在任意温度  $T' \leq T$  时,如果混合气体 s 的压力  $p$  低于其露点压力  $p_{\text{dew},s}(T')$ ,则在压力  $p$  和温度  $T$  下,混合气体 s 完全以气态存在。

如果无法获得测量数据,混合气体的露点压力可以根据摩尔组成以及混合气体组分的饱和蒸气压按公式(A.1)进行估算:

式中：

$p_{\text{dew},s}(T)$ ——温度  $T$  下, 混合气体  $s$  的露点温度;

$p_{\text{vap},i}(T)$  —— 温度  $T$  下, 组分  $i$  的饱和蒸气压。

利用公式(A.1),对混合气体可能发生凝结的状态条件评估如下。在压力为  $p$ 、温度为  $T$  时,如果满足公式(A.2),则混合气体 s 完全呈气态。

在该计算中,可以忽略氮气和氧气等永久性气体(即,它们的饱和蒸气压可视为无限大)。纯气体的饱和蒸气压数值可以在纯物质理化性质汇编中查找,见 A.1.2。

根据公式(A.2)评估得出的结果较为保守。如果满足该判断标准,就可认为所研究的混合气体在给定状态条件下完全呈气态。但有时会出现不能满足该判断标准,而实际上混合气体完全呈气态的情况。如果怀疑该结果的真实性,应根据混合气体状态方程进行更精确的计算(见参考文献[11]),而不能简单地利用公式(A.1)估算露点压力。

## A.2 利用临界数据评价截断维里展开的适用性

### A.2.1 概述

本条给出了主要利用临界数据评价纯气体或者混合气体压缩因子截断维里展开[8.1.2 中的公式(26)]适用性的方法。

### A.2.2 纯气体

对于纯气体，8.1.2 中的公式(26)适用于密度小于临界密度的 50% 的状态条件( $p, T$ )<sup>[11]</sup>。

纯气体的临界密度数据可在纯物质的理化性质汇编中查找(见 A.1.2)。

### A.2.3 混合气体

对于混合气体,8.1.2 中的公式(26)适用于密度小于临界密度的 50% 的状态条件( $p, T$ )<sup>[11]</sup>。实际上,可以利用与估算混合气体压缩因子类似的“混合规则”(见 8.2.2),根据混合气体的摩尔组成以及混合气体组分的临界数据估算混合气体的虚拟临界密度。

可以利用 Kay 混合规则进行简单的近似估算,如公式(A.3)和公式(A.4)所示:

式中：

$T_{\text{pscrit}, s}$  —— 混合气体  $s$  的虚拟临界温度；

$T_{\text{crit},i}$  ——组分  $i$  的临界温度;

$p_{\text{pscrit}, s}$  —— 混合气体 s 的虚拟临界压力；

$p_{\text{crit},i}$  ——组分  $i$  的临界压力。

根据这些近似方法,按照公式(A.5),评价给定状态条件下截断维里展开的适用性。当状态条件( $p, T$ )满足以下条件时,8.1.2 中的公式(26)适用。

$$\frac{\sum_{i=1}^N x_i \times p_{\text{crit},i} / p}{\sum_{i=1}^N x_i \times T_{\text{crit},i} / T} > 2 \quad \dots \dots \dots \quad (\text{A.5})$$

相比于使用公式(A.4),通过使用 Prausnitz 和 Gunn 混合规则<sup>[11]</sup>估算虚拟临界压力[如公式(A.6)所示],可以使判断标准[公式(A.5)]更准确。

$$p_{\text{pscrit,s}} = R \times T_{\text{pscrit,s}} \times \frac{\sum_{i=1}^N x_i \times Z_{\text{crit},i}}{\sum_{i=1}^N x_i \times V_{\text{crit},i}} \quad \dots \dots \dots \quad (\text{A.6})$$

式中：

$p_{\text{pscrit}, s}$  ——混合气体 s 的虚拟临界压力；

$T_{\text{pscrit}, s}$  ——混合气体 s 的虚拟临界温度；

$Z_{\text{crit},i}$  ——组分  $i$  的临界压缩系数；

$V_{\text{crit},i}$  ——组分  $i$  的临界体积。

这些计算公式中所需的纯气体的临界数据，均可在纯物质的理化性质汇编中查找（见 A.1.2）。

**附录 B**  
**(规范性)**  
**混合气体特性的求和关系式**

表 B.1 中给出了基本的求和关系式,通过这些关系式,使用表 1 中给出的原始换算因子,推导出表 2 中的换算因子。

**表 B.1 基本的求和关系式**

$$M_s = \sum x_k M_k$$

$$\frac{1}{M_s} = \sum \frac{w_k}{M_k}$$

$$\frac{Z_s}{f_s} = \sum x_k Z_k$$

$$\frac{f_s}{Z_s} = \sum \frac{\phi_k}{Z_k}$$

$$\frac{f_s M_s}{Z_s} = \sum \frac{\phi_k M_k}{Z_k}$$

$$\frac{Z_s}{f_s M_s} = \sum \frac{w_k Z_k}{M_k}$$

$x_k$  —— 组分  $k$  的摩尔分数;

$\phi_k$  —— 组分  $k$  的体积分数;

$w_k$  —— 组分  $k$  的质量分数;

$M_k$  —— 组分  $k$  的摩尔质量;

$Z_k$  —— 组分  $k$  的压缩系数;

$M_s$  —— 混合气体 s 的摩尔质量;

$Z_s$  —— 混合气体 s 的压缩系数;

$f_s$  —— 混合气体 s 的混合因子。

注: 所有的量均指所研究的混合气体给定状态条件(压力  $p$ , 温度  $T$ )下的量。

附录 C

(资料性)

#### 可能出现在混合气体中的组分的数据

表 C.1 中给出了可能出现在混合气体中的 138 种气体和液体的数据汇编。

其中：

$M$  ——摩尔质量,用克每摩尔(g/mol)表示;

$u(M)$  ——摩尔质量,  $M$  的标准不确定度,用克每摩尔(g/mol)表示;

$B_0'$  ——0 °C下的第二压力维里系数,用  $10^{-5}/\text{kPa}$  表示;

$B_{30}'$  ——30 °C下的第二压力维里系数,用  $10^{-5}/\text{kPa}$  表示;

$u(B'_{\text{dat}})$  ——维里系数数据  $B'_0$  和  $B'_{30}$  的平均标准不确定度, 用  $10^{-5}/\text{kPa}$  表示;

$Z_{\text{amb}}$  ——(环境条件)为 100 kPa 和 15 °C 下的压缩因子。

按照 8.1.1, 根据元素原子量的 IUPAC 数据(参考文献[6])计算摩尔质量, 根据参考文献[7]给出的元素原子量 IUPAC 数据的不确定度计算摩尔质量的不确定度。

二氧化碳、乙烷、氢、甲烷和氮气的维里系数需要通过由 GERG 出版的 TM2 技术手册中给出的摩尔体积维里系数计算得到,该换算按照 DIN 1871 所述的过程进行。除了上述五种气体外,其他气体的维里系数可在 DIN 1871 中查找。对于 DIN 数据,通过对输入数据和关于其准确性的相关信息进行详细评估,估算其不确定度。对于换算后的 GERG 数据的不确定度,根据原始 GERG 数据的不确定度和由摩尔体积维里系数向压力维里系数换算产生的相关不确定度进行评估。

注：在 DIN 1871 中，对于气体和蒸气，为了得到更准确的换算因子截断维里展开结果[见 8.1.2 中的公式(26)]，将摩尔体积维里系数  $B(T)$  换算为压力维里系数  $B'(T)$  的方法是不同的。对于蒸气（定义为标准沸点  $< 0^\circ\text{C}$  的物质），根据公式(C.1)完成这一换算：

其中,  $Z(p_n, T) = 1 + B'(T) \times p_n$ ,  $p_n = 101.325 \text{ kPa}$ , 推导出关于  $B'(T)$  的二次方程。对于蒸气(定义为标准沸点  $\geq 0^\circ\text{C}$  的物质), 使用公式(C.1)时,  $Z(p_n, T) = 1$ 。

对于在 100 kPa、15 °C 下完全呈气态的组分，按照 8.1.2，根据维里系数计算压缩因子。

可在适用于本文件的计算机程序中使用摩尔质量、维里系数及其不确定度数据（见附录 E）。

表 C.1 可能出现在混合气体中的组分的数据

组分	化学式	<i>M</i>	<i>u(M)</i>	<i>B</i> ' <sub>0</sub>	<i>B</i> ' <sub>30</sub>	<i>u(B</i> ' <sub>dat</sub> )	<i>Z</i> <sub>amb</sub>
乙炔	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26.037 3	0.001 6	-8.4	-5.8	0.5	0.992 90
空气	—	28.962 5	0.000 2	-0.58	-0.27	0.02	0.999 58
氨气	NH <sub>3</sub>	17.030 6	0.000 2	-14.9	-9.7	0.5	0.987 70
氩气	Ar	39.948 0	0.001 0	-0.96	-0.61	0.05	0.999 22
砷烷	AsH <sub>3</sub>	77.945 4	0.000 2	-12	-9	0.5	0.989 50
苯	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.112 0	0.004 8	-82	-57	5	—
三氯化硼	BCl <sub>3</sub>	117.169 0	0.007 5	-39	-29	3	0.966 00
三氟化硼	BF <sub>3</sub>	67.806 0	0.007 0	-6	-4	0.5	0.995 00
二氟一氯一溴甲烷	CBrClF <sub>2</sub>	165.364 2	0.001 6	-34	-24	0.5	0.971 00

表 C.1 可能出现在混合气体中的组分的数据(续)

组分	化学式	<i>M</i>	<i>u(M)</i>	<i>B'₀</i>	<i>B'₃₀</i>	<i>u(B'₃₀)</i>	<i>Z<sub>amb</sub></i>
溴甲烷	CH <sub>3</sub> Br	94.938 5	0.001 3	-31.1	-20.5	0.5	0.974 20
三氟一溴甲烷	CBrF <sub>3</sub>	148.909 9	0.001 3	-17	-13	0.5	0.985 00
1,2-丁二烯	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	54.090 4	0.003 2	-45	-31	5	0.962 00
1,3-丁二烯	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	54.090 4	0.003 2	-34	-24	1	0.971 00
正丁烷	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.122 2	0.003 3	-42.2	-28.9	0.2	0.964 45
1-丁烯	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56.106 3	0.003 3	-35	-25	1	0.970 00
顺-2-丁烯	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56.106 3	0.003 3	-39	-27	2	0.967 00
反-2-丁烯	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56.106 3	0.003 3	-38	-27	2	0.967 50
1-丁炔	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	54.090 4	0.003 2	-43.6	-29.9	1	0.963 25
二氧化碳	CO <sub>2</sub>	44.009 5	0.001 0	-6.69	-4.75	0.03	0.994 28
二氧化硫	CS <sub>2</sub>	76.143 0	0.012 2	-45	-32	1	—
一氧化碳	CO	28.010 1	0.000 9	-0.66	-0.31	0.05	0.999 52
碳酰氯	COCl <sub>2</sub>	98.915 5	0.002 0	-32	-22	3	0.973 00
碳酰氟	COF <sub>2</sub>	66.006 9	0.000 9	-8	-6	0.2	0.993 00
羰基硫	COS	60.076 0	0.006 2	-14.9	-10.8	0.5	0.987 15
氯气	Cl <sub>2</sub>	70.905 4	0.001 8	-15.8	-11.8	0.1	0.986 20
三氟化氯	ClF <sub>3</sub>	92.447 9	0.000 9	-34	-24	3	0.971 00
1,1,1-三氟一氯乙烷	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ClF <sub>2</sub>	100.495 0	0.001 8	-49.6	-31	0.2	0.959 70
二氟一氯甲烷	CHClF <sub>2</sub>	86.468 1	0.001 2	-19.1	-13.7	0.1	0.983 60
氯乙烷	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	64.513 8	0.001 9	-43	-29	3	0.964 00
氯甲烷	CH <sub>3</sub> Cl	50.487 2	0.001 2	-23.1	-15.8	0.1	0.980 55
五氟化氯	ClF <sub>5</sub>	130.444 7	0.000 9	-27.5	-19.3	1	0.976 60
五氟一氯乙烷	C <sub>2</sub> ClF <sub>5</sub>	154.466 1	0.001 8	-22.5	-15.8	0.1	0.980 85
1,1,2,2-四氟-1-氯乙烷	C <sub>2</sub> HClF <sub>4</sub>	136.475 7	0.001 8	-36.5	-25.3	1	0.969 10
三氟氯乙烯	C <sub>2</sub> ClF <sub>3</sub>	116.469 3	0.001 8	-26	-18	0.2	0.978 00
三氟氯甲烷	CClF <sub>3</sub>	104.458 6	0.001 2	-12.1	-8.6	0.1	0.989 65
氰	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	52.035 0	0.001 6	-24	-15	0.5	0.980 50
氯化氰	CClN	61.470 1	0.001 2	-35	-23	3	0.971 00
环丁烷	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56.106 3	0.003 3	-36.2	-25.3	0.5	0.969 25
环己烷	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84.160 0	0.004 9	-101	-66	5	—
环戊烷	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70.133 0	0.004 1	-64	-43	3	—
环丙烷	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42.079 7	0.002 5	-21.1	-15.0	0.1	0.981 95
正癸烷	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142.282 0	0.008 2	-558	-312	10	—

表 C.1 可能出现在混合气体中的组分的数据(续)

组分	化学式	<i>M</i>	<i>u(M)</i>	<i>B'</i> <sub>0</sub>	<i>B'</i> <sub>30</sub>	<i>u(B'</i> <sub>dat</sub> )	<i>Z</i> <sub>amb</sub>
氘	D <sub>2</sub>	4.028 0	0.000 3	0.58	0.56	0.05	1.000 57
硼烷	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	27.670 0	0.014 1	-10	-7	0.5	0.991 50
二氟二氯甲烷	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	120.913 0	0.001 9	-27.5	-18.3	0.2	0.977 10
一氟二氯甲烷	CHCl <sub>2</sub> F	102.922 4	0.001 9	-31.1	-22.1	1	0.973 40
二氯氢硅	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	101.006 8	0.001 8	-34	-25	3	0.970 50
1,2-二氯四氟乙烷	C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	170.920 4	0.002 4	-39.9	-27.5	1	0.966 30
1,1-二氟乙烷	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	66.050 0	0.001 6	-30.6	-20.0	0.2	0.974 70
1,1-二氟乙烯	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	64.034 1	0.001 6	-10.4	-7.4	0.5	0.991 10
2,2-二甲基丁烷	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.175 0	0.004 9	-82.9	-56.6	1	—
2,3-二甲基丁烷	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.175 0	0.004 9	-81	-59	5	—
二甲醚	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.068 4	0.001 7	-27	-19	0.5	0.977 00
二甲胺	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	45.083 7	0.001 7	-38.3	-25.8	0.5	0.967 95
乙硅烷	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	62.218 6	0.000 7	-26	-19	0.5	0.977 50
乙烷	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.069 0	0.001 7	-9.86	-7.16	0.05	0.991 49
乙烯	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28.053 2	0.001 6	-7.43	-5.39	0.05	0.993 59
甲乙醚	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60.095 0	0.002 5	-33.7	-22.8	1	0.971 75
乙胺	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	45.083 7	0.001 7	-45.1	-29.9	0.5	—
乙苯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106.165 0	0.006 5	-233	-137	10	—
乙基环己烷	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112.213 0	0.006 5	-227	-138	10	—
乙基环戊烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98.186 0	0.005 7	-157	-98	10	—
环氧乙烷	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	44.052 6	0.001 7	-32	-23	3	0.972 50
氟气	F <sub>2</sub>	37.996 8	0.000 0	-0.66	-0.37	0.02	0.999 49
氟乙烷	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F	48.059 5	0.001 6	-19	-14	0.5	0.983 50
氟甲烷	CH <sub>3</sub> F	34.032 9	0.000 8	-11.7	-8.0	0.2	0.990 15
锗烷	GeH <sub>4</sub>	76.642 0	0.020 3	-9.1	-6.6	1	0.992 15
氦气	He	4.002 6	0.000 0	-0.53	-0.47	0.05	1.000 50
1-H-七氟丙烷	C <sub>3</sub> HF <sub>7</sub>	170.029 0	0.002 4	-42	-29	0.5	0.964 50
正庚烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100.202 0	0.005 7	-168	-106	10	—
正己烷	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.176 0	0.004 9	-106	-70	5	—
六氟乙烷	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	138.011 8	0.001 6	-14.2	-9.94	0.02	0.987 93
六氟丙烯	C <sub>3</sub> F <sub>6</sub>	150.023 0	0.002 4	-31	-23	1	0.973 00
氢气	H <sub>2</sub>	2.015 9	0.000 1	0.605	0.574	0.001	1.000 59
溴化氢	HBr	80.911 9	0.001 0	-9.6	-7.0	1	0.991 70
氯化氢	HCl	36.460 6	0.000 9	-9.3	-6.4	0.1	0.992 15

表 C.1 可能出现在混合气体中的组分的数据 (续)

组分	化学式	<i>M</i>	<i>u(M)</i>	<i>B'_0</i>	<i>B'_{30}</i>	<i>u(B'_{dat})</i>	<i>Z_{amb}</i>
氰化氢	HCN	27.025 4	0.000 8	-111	-64	5	—
氟化氢	HF	20.006 3	0.000 1	-35.6	-24.1	3	—
碘化氢	HI	127.912 4	0.000 1	-15.1	-11.1	1	0.986 90
硒化氢	H <sub>2</sub> Se	80.976 0	0.030 0	-12.9	-9.5	1	0.988 80
硫化氢	H <sub>2</sub> S	34.082 0	0.006 1	-10	-7	0.5	0.991 50
异丁烷	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.122 2	0.003 3	-37.9	-27.1	1	0.967 50
异丁烯	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56.106 3	0.003 3	-35	-25	1	0.970 00
异戊烷	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72.149 0	0.004 1	-58	-42	5	—
氪气	Kr	83.800 0	0.010 1	-2.74	-1.95	0.02	0.997 66
甲烷	CH <sub>4</sub>	16.042 5	0.000 9	-2.36	-1.63	0.005	0.998 01
甲醇	CH <sub>4</sub> O	32.041 9	0.000 9	-173	-73	5	—
甲胺	CH <sub>5</sub> N	31.057 1	0.000 9	-30.7	-19.8	0.1	0.974 75
甲基环己烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98.186 0	0.005 7	-143.3	-91.1	1	—
甲基环戊烷	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84.160 0	0.004 9	-96.8	-63.7	1	—
甲硫醇	CH <sub>4</sub> S	48.108 0	0.006 2	-27.4	-19.3	1	0.976 65
2-甲基戊烷	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.175 0	0.004 9	-90.4	-65.1	1	—
3-甲基戊烷	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.175 0	0.004 9	-90.3	-64.3	1	—
甲基乙烯基醚	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58.079 0	0.002 5	-34	-24	3	0.971 00
氖气	Ne	20.179 7	0.000 6	-0.47	-0.46	0.02	1.000 47
新戊烷	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72.149 0	0.004 1	-53.1	-35.4	1	0.955 75
一氧化氮	NO	30.006 1	0.000 3	-1.12	-0.75	0.05	0.999 07
氮气	N <sub>2</sub>	28.013 5	0.000 1	-0.452	-0.151	0.001	0.999 70
二氧化氮	NO <sub>2</sub>	46.005 5	0.000 6	-26.4	-17.0	2	—
三氟化氮	NF <sub>3</sub>	71.001 9	0.000 1	-5	-3	0.5	0.996 00
亚硝酰氯	NOCl	65.458 8	0.000 9	-21	-14	0.5	0.982 50
氧化亚氮	N <sub>2</sub> O	44.012 9	0.000 3	-7.18	-5.08	0.05	0.993 87
正壬烷	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128.255 0	0.007 4	-382	-222	10	—
正辛烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114.229 0	0.006 6	-255	-155	10	—
全氟 2-丁烯	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	200.030 0	0.003 2	-54	-37	5	0.954 50
八氟环丁烷	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	200.030 0	0.003 2	-43.7	-29.8	0.5	0.963 25
八氟丙烷	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	188.019 0	0.002 4	-30.1	-20.6	0.5	0.974 65
氧气	O <sub>2</sub>	31.998 8	0.000 6	-0.97	-0.60	0.02	0.999 22
二氟化氧	OF <sub>2</sub>	53.996 2	0.000 3	-3.3	-2.3	0.3	0.997 20
正戊烷	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72.149 0	0.004 1	-74	-48.5	1	—

表 C.1 可能出现在混合气体中的组分的数据(续)

组分	化学式	<i>M</i>	<i>u(M)</i>	<i>B'_0</i>	<i>B'_{30}</i>	<i>u(B'_{dat})</i>	<i>Z_{amb}</i>
1-戊烯	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70.133 0	0.004 1	-61.1	-42.1	0.5	—
磷烷	PH <sub>3</sub>	33.997 6	0.000 2	-9.2	-6.7	0.1	0.992 05
五氟化磷	PF <sub>5</sub>	125.965 8	0.000 0	-12.9	-9.1	1	0.989 00
三氟化磷	PF <sub>3</sub>	87.969 0	0.000 0	-8.2	-5.5	1	0.993 15
丙二烯	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	40.064 0	0.002 4	-20.4	-14.6	0.2	0.982 50
丙烷	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.096 0	0.002 5	-20.87	-14.79	0.1	0.982 17
丙烯	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42.080 0	0.002 5	-18.7	-13.4	0.1	0.983 95
丙炔	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	40.064 0	0.002 4	-23.0	-15.9	0.5	0.980 55
硅烷	SiH <sub>4</sub>	32.117 3	0.000 4	-7	-5	0.2	0.994 00
四氟化硅	SiF <sub>4</sub>	104.079 1	0.000 3	-8	-5	0.5	0.993 50
二氧化硫	SO <sub>2</sub>	64.065 0	0.006 1	-24	-17	2	0.979 50
六氟化硫	SF <sub>6</sub>	146.056 0	0.006 1	-15.2	-10.8	0.1	0.987 00
硫酰氟	SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	102.062 0	0.006 1	-15.5	-11.4	1	0.986 55
四氟乙烯	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	100.015 0	0.001 6	-11.5	-8.2	0.5	0.990 15
四氟化碳	CF <sub>4</sub>	88.004 3	0.000 8	-4.9	-3.4	0.05	0.995 85
甲苯	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92.139 0	0.005 7	-150	-92.1	1	—
1,1,1-三氟乙烷	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	84.040 4	0.001 7	-19.2	-13.5	0.2	0.983 65
三氟甲烷	CHF <sub>3</sub>	70.013 8	0.000 8	-9.7	-6.9	0.1	0.991 70
三甲胺	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N	59.110 3	0.002 5	-40.4	-28.3	0.5	0.965 65
六氟化钨	WF <sub>6</sub>	297.830 4	0.009 9	-46	-32	3	—
溴乙烯	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Br	106.949 2	0.001 9	-35	-26	3	—
氯乙烯	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	62.497 9	0.001 8	-22	-16	1	0.981 00
氟乙烯	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F	46.043 6	0.001 6	-15	-10	0.5	0.987 50
水	H <sub>2</sub> O	18.015 3	0.000 3	-80.75	-42.61	0.1	—
氙气	Xe	131.290 0	0.019 7	-6.8	-5.0	0.05	0.994 10
间二甲苯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106.165 0	0.006 5	-248	-145	10	—
邻二甲苯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106.165 0	0.006 5	-259	-149	10	—
对二甲苯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106.165 0	0.006 5	-246	-144	10	—

附录 D  
(资料性)  
实例

## D.1 概述

本附录的目的是提供一些将混合气体的组成换算为其他组成量或其他参考条件的实例。除了一些简单的计算之外,可以用适用于本文件的计算机换算程序进行换算和不确定度计算(见附录 E)。在输出结果合理的情况下,换算产生的数据矩阵可在输出中直接复制。

标准不确定度评估的精度很难优于 10%,评估协方差或者相关性系数的精度可能会更差,因此出具这些数据时,不宜超过两位数字。然而,为了进行比较,计算机换算程序会给出更多位数的数据。

## D.2 全组成换算

### D.2.1 实例 1 天然气

#### D.2.1.1 总则

本实例涉及天然气的组成分析,其通常用一系列已定量组分的归一化摩尔分数确定并报告,即所有组分的摩尔分数之和为 1。本实例给出了常用的不同方法和不确定度的计算过程。虽然在很多情况下,摩尔组成更具实用性,如天然气物理性质的计算,但偶尔(如:计算爆炸极限),需要用指定参考条件下的体积分数表示。本实例解决了从摩尔分数到不同参考条件下体积分数的换算,其中考虑了凝结组分的存在,并包括了不确定度的评估。

#### D.2.1.2 建立初始摩尔组成及组成的不确定度

假如天然气由以下组分组成并以摩尔分数定量确定(甲烷作为主要组分并未定量):

组分 1:乙烷( $C_2H_6$ )	0.035 00±0.000 086
组分 2:丙烷( $C_3H_8$ )	0.009 80±0.000 032
组分 3:正丁烷( $C_4H_{10}$ )	0.002 20±0.000 010
组分 4:异丁烷 ( $C_4H_{10}$ )	0.003 40±0.000 006
组分 5:戊烷 ( $C_5H_{12}$ )	0.000 60±0.000 004
组分 6:氮气 ( $N_2$ )	0.017 50±0.000 064
组分 7:二氧化碳( $CO_2$ )	0.006 80±0.000 052

该实例中,组成数据以数值±不确定度的形式给出。所有的组分独立确定,因此这些数据之间均没有相关性(协方差)。

假定其余组分可被忽略,则甲烷的摩尔分数即为 1 减去组分 1~组分 7 的摩尔分数之和。得出甲烷的摩尔分数如下:

组分 8:甲烷( $CH_4$ )	0.924 70
-------------------	----------

根据 9.5.2 中的公式(65),其他组分含量的标准不确定度平方和的平方根即为甲烷含量的标准不确定度,通过计算得到  $u(\text{甲烷})=0.000 124$ 。

由于甲烷含量通过差减法获得,因此甲烷含量与其他组分含量的误差之间存在相关性。因此,甲烷和其他每个组分间均存在协方差,在计算全组成不确定度时应将协方差计算在内。这些协方差由 9.5.2 中的公式(66)得出。

综上,上述混合气体摩尔组成的整体方差/协方差矩阵如下:

7.396E-09	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	-7.396E-09
0.000E+00	1.024E-09	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	-1.024E-09
0.000E+00	0.000E+00	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	-1.000E-10
0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	3.600E-11	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	-3.600E-11
0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	1.600E-11	0.000E+00	0.000E+00	-1.600E-11
0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	4.096E-09	0.000E+00	-4.096E-09
0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	2.704E-09	-2.704E-09
-7.396E-09	-1.024E-09	-1.000E-10	-3.600E-11	-1.600E-11	-4.096E-09	-2.704E-09	1.537E-08

可以使用相关性矩阵代替方差/协方差矩阵。矩阵的要素即为相关系数，可利用相关的标准不确定度，对协方差和方差进行标准化获得，如公式(D.1)所示。

$$r(x_i, x_k) = \frac{u(x_i, x_k)}{u(x_i) \times u(x_k)} \quad \dots \quad (D.1)$$

相关系数  $r(x_i, x_k)$  的值在  $-1 \sim 1$  之间，其中正值和负值分别代表正相关和负相关。对于不相关的计算，则相关系数为零。

适用于本文件的计算机程序 COVERT(见附录 E)，既可以计算方差/协方差矩阵，也可以计算相关性矩阵。针对以上组成，给出相关性矩阵如下：

1.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	-0.693 6
0.000 0	1.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	-0.258 1
0.000 0	0.000 0	1.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	-0.080 7
0.000 0	0.000 0	0.000 0	1.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	-0.048 4
0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	1.000 0	0.000 0	0.000 0	-0.032 3
0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	1.000 0	0.000 0	-0.516 2
0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	1.000 0	-0.419 4
-0.693 6	-0.258 1	-0.080 7	-0.048 4	-0.032 3	-0.516 2	-0.419 4	1.000 0

在只使用单一分析组分含量的应用中，与甲烷含量和其他组分含量之间的相关性无关。但是，在共同处理几个分析组分或整体组分时，如下述换算所述，计算不确定度时应包含混合气体组分间的相关性。否则可能得到严重错误的不确定度评估结果(见 D.2.2)。

假定甲烷的摩尔分数直接确定，并且与其他组分无关，其值如下：

组分 8: 甲烷(CH<sub>4</sub>) 0.923 0 ± 0.001 5

接下来第一步是将“初始摩尔组成”归一化。归一化就是按照 9.5.2.3 中的公式(67)，将每一个初始摩尔分数除以所有初始摩尔分数之和。按照 9.5.2.3 中的公式(68)计算归一化摩尔分数的标准不确定度。按照这种方式，得到包含标准不确定度的归一化组成如下：

组分 1: 乙烷(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	0.035 06 ± 0.000 098
组分 2: 丙烷(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0.009 82 ± 0.000 035
组分 3: 正丁烷(C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0.002 20 ± 0.000 010
组分 4: 异丁烷(C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0.003 41 ± 0.000 008
组分 5: 戊烷 (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	0.000 60 ± 0.000 004
组分 6: 氮气 (N <sub>2</sub> )	0.017 53 ± 0.000 068
组分 7: 二氧化碳(CO <sub>2</sub> )	0.006 81 ± 0.000 053
组分 8: 甲烷(CH <sub>4</sub> )	0.924 57 ± 0.000 161

原始摩尔分数与归一化的摩尔分数的差值处于原始摩尔分数的不确定度范围之内,因此利用归一化摩尔分数及其不确定度是非常合理的。

由于归一化过程,使得所有组分都具有相关性。按照 9.5.2.3 中的公式(69)计算相应的协方差。以下给出了相关性矩阵,而不是方差/协方差矩阵。

1.000 0	0.195 3	0.150 2	0.315 2	0.106 1	0.167 0	0.076 5	-0.776 3
0.195 3	1.000 0	0.124 5	0.261 1	0.087 9	0.139 2	0.064 1	-0.439 2
0.150 2	0.124 5	1.000 0	0.200 2	0.067 4	0.107 0	0.049 4	-0.256 9
0.315 2	0.261 1	0.200 2	1.000 0	0.141 3	0.224 7	0.103 9	-0.443 7
0.106 1	0.087 9	0.067 4	0.141 3	1.000 0	0.075 6	0.034 9	-0.164 0
0.167 0	0.139 2	0.107 0	0.224 7	0.075 6	1.000 0	0.054 4	-0.593 1
0.076 5	0.064 1	0.049 4	0.103 9	0.034 9	0.054 4	1.000 0	-0.419 7
-0.776 3	-0.439 2	-0.256 9	-0.443 7	-0.164 0	-0.593 1	-0.419 7	1.000 0

从以上结果来看,由差减法来确定甲烷的分数,与全组成归一化法相比较,不确定度相似,但全组成归一化法将产生更显著的相关性,得到的组分摩尔分数的数值在其不确定度范围以内。

不同的数据评估方法会给出不同的估算值,这并不罕见。如果这些估算值在其不确定度范围以内,那么这两种估算方法均可等效使用。否则应根据其他信息或条件决定使用哪种方法。在该实例中,优选归一化组成法,因为其包含了通过直接确定甲烷含量获得的信息。

#### D.2.1.3 换算为体积分数

在以下两种不同的参考条件下,将以上得到的两种摩尔组成换算为体积分数:

——参考条件 1: $p=101.325\text{ kPa}, T=298.15\text{ K}$ ;

——参考条件 2: $p=101.325\text{ kPa}, T=273.15\text{ K}$ 。

在以下换算中,戊烷视为正戊烷。

利用程序 CONVERT,得到体积分数及其不确定度,列于表 D.1。

表 D.1 换算为体积分数的结果

组分	参考条件 1: $p=101.325\text{ kPa}, T=298.15\text{ K}$	
	输入量:全组成(通过差减法确定甲烷的含量)	输入量:归一化的全组成
	体积分数	体积分数
乙烷	$3.481\ 0 \times 10^{-2} \pm 8.56 \times 10^{-5}$	$3.487\ 0 \times 10^{-2} \pm 9.80 \times 10^{-5}$
丙烷	$9.665\ 4 \times 10^{-3} \pm 3.16 \times 10^{-5}$	$9.681\ 8 \times 10^{-3} \pm 3.46 \times 10^{-5}$
正丁烷	$2.135\ 6 \times 10^{-3} \pm 9.82 \times 10^{-6}$	$2.139\ 2 \times 10^{-3} \pm 1.03 \times 10^{-5}$
异丁烷	$3.308\ 1 \times 10^{-3} \pm 7.05 \times 10^{-6}$	$3.313\ 7 \times 10^{-3} \pm 8.64 \times 10^{-6}$
戊烷	$(5.692\ 4 \times 10^{-4} \pm 3.99 \times 10^{-6})$	$(5.702\ 1 \times 10^{-4} \pm 4.09 \times 10^{-6})$
氮气	$1.753\ 7 \times 10^{-2} \pm 6.41 \times 10^{-5}$	$1.756\ 7 \times 10^{-2} \pm 6.84 \times 10^{-5}$
二氧化碳	$6.780\ 7 \times 10^{-3} \pm 5.91 \times 10^{-5}$	$6.792\ 2 \times 10^{-3} \pm 5.26 \times 10^{-5}$
甲烷	$9.251\ 9 \times 10^{-1} \pm 1.24 \times 10^{-4}$	$9.250\ 7 \times 10^{-1} \pm 1.61 \times 10^{-4}$
乙烷	$3.475\ 8 \times 10^{-2} \pm 8.55 \times 10^{-5}$	$3.481\ 7 \times 10^{-2} \pm 9.79 \times 10^{-5}$
丙烷	$9.622\ 5 \times 10^{-3} \pm 3.15 \times 10^{-5}$	$9.638\ 9 \times 10^{-3} \pm 3.45 \times 10^{-5}$

表 D.1 换算为体积分数的结果(续)

组分	参考条件 2: $p=101.325 \text{ kPa}, T=298.15 \text{ K}$	
	输入量:全组成(通过差减法确定甲烷的含量)	输入量:归一化后的全组成
	体积分数	体积分数
正丁烷	$2.1125 \times 10^{-3} \pm 9.92 \times 10^{-6}$	$2.1161 \times 10^{-3} \pm 1.04 \times 10^{-5}$
异丁烷	$3.2796 \times 10^{-3} \pm 7.38 \times 10^{-6}$	$3.2852 \times 10^{-3} \pm 8.89 \times 10^{-6}$
戊烷	$(5.5673 \times 10^{-4} \pm 4.31 \times 10^{-6})$	$(5.5768 \times 10^{-4} \pm 4.40 \times 10^{-6})$
氮气	$1.7546 \times 10^{-2} \pm 6.42 \times 10^{-5}$	$1.7576 \times 10^{-2} \pm 6.85 \times 10^{-5}$
二氧化碳	$6.7749 \times 10^{-3} \pm 5.18 \times 10^{-5}$	$6.7864 \times 10^{-3} \pm 5.26 \times 10^{-5}$
甲烷	$9.2535 \times 10^{-1} \pm 1.24 \times 10^{-4}$	$9.2522 \times 10^{-1} \pm 1.60 \times 10^{-4}$

在表 D.1 中, 戊烷的体积分数在括号中给出, 因为戊烷的三个同分异构体中的只有一个在常压、 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  下以气态存在, 而在常压、 $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 三者均不以气态存在。因此不能用体积分数表示该组分。然而, 计算气体的爆炸极限时, 需要所有组分的体积分数, 包括在所研究的参考状态下, 液体在虚拟的气体状态下的体积分数。

对于在  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  下的组成换算, 得到了表 D.2 所示的相关性矩阵。

表 D.2 组成换算的相关性矩阵

$p=101.325 \text{ kPa}, T=298.15 \text{ K}$ , 输入量:全组成(通过差值确定甲烷含量)							
1.000 0	0.000 3	0.000 1	-0.000 6	0.000 0	0.000 1	0.000 1	-0.692 3
0.000 3	1.000 0	0.000 1	-0.000 5	0.000 0	0.000 1	0.000 1	-0.256 1
0.000 1	0.000 1	1.000 0	-0.000 4	0.000 0	0.000 0	0.000 1	-0.079 6
-0.000 6	-0.000 5	-0.000 4	1.000 0	-0.000 4	-0.000 6	-0.000 2	-0.056 0
0.000 0	0.000 0	0.000 0	-0.000 4	1.000 0	-0.000 1	0.000 0	-0.032 2
0.000 1	0.000 1	0.000 0	-0.000 6	-0.000 1	1.000 0	0.000 0	-0.518 6
0.000 1	0.000 1	0.000 1	-0.000 2	0.000 0	0.000 0	1.000 0	-0.419 4
-0.692 3	-0.256 1	-0.079 6	-0.056 0	-0.032 2	-0.518 6	-0.419 4	1.000 0
$p=101.325 \text{ kPa}, T=298.15 \text{ K}$ , 输入量:归一化后的全组成							
1.000 0	0.195 1	0.148 7	0.279 7	0.101 0	0.167 1	0.076 6	-0.775 4
0.195 1	1.000 0	0.123 1	0.231 3	0.083 6	0.139 0	0.064 1	-0.437 1
0.148 7	0.123 1	1.000 0	0.175 8	0.063 5	0.106 0	0.049 0	-0.253 8
0.279 7	0.231 3	0.175 8	1.000 0	0.119 4	0.199 4	0.092 3	-0.403 7
0.101 0	0.083 6	0.063 5	0.119 4	1.000 0	0.072 0	0.033 3	-0.157 2
0.167 1	0.139 0	0.106 0	0.199 4	0.072 0	1.000 0	0.054 5	-0.595 0
0.076 6	0.064 1	0.049 0	0.092 3	0.033 3	0.054 5	1.000 0	-0.420 0
-0.775 4	-0.437 1	-0.253 8	-0.403 7	-0.157 2	-0.595 0	-0.420 0	1.000 0

$0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  下的相关性数据与  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  下的非常接近。

评估由换算后的组成得出的爆炸极限的不确定度时,应将相关性数据考虑在内。

## D.2.2 实例 2 称量法制备

### D.2.2.1 概述

本实例指的是在压力气瓶中利用称量法制备多组分混合气体。包括根据称量结果计算初始组成质量分数,将初始的质量组成换算为摩尔组成(如,摩尔分数),根据摩尔组成及相关组分的特性计算混合气体的特性(如,密度和热值)。给出了初始组成质量分数、将组成换算为摩尔分数以及推导出的混合气体特性的不确定度简单分析过程。

为简单起见,所有其他不确定度来源,尤其是与原料气中杂质有关的不确定度,均忽略不计,不确定度的计算仅限于以下来源:

——称量的不确定度:假定气瓶称量相互独立,不确定度恒定不变;

——摩尔质量的不确定度:通过元素摩尔质量的不确定度计算组分摩尔质量的不确定度,含有共同元素化合物摩尔质量的相关性可以忽略不计。

使用含有二氧化碳( $\text{CO}_2$ )、氮气( $\text{N}_2$ )、乙烷( $\text{C}_2\text{H}_6$ )和甲烷( $\text{CH}_4$ )的模拟天然气作为应用实例。

为加强实用性,所给出的实例中,不确定度的计算不仅是笼统概括,还以数据形式进行表述。

### D.2.2.2 初始质量组成

将原料气 $1, 2, 3, \dots, N$ 中的部分气体逐一由原料气瓶转移到充装气瓶中,制备组分为 $1, 2, 3, \dots, N$ 的混合气体。通过在转移前后称量充装气瓶的质量确定每一种气体转移到充装气瓶的质量。在该过程中,获得一系列称量结果,如下:

$W_0$  抽真空气瓶的质量;

$W_1$  转移组分 1 后气瓶的质量;

$W_2$  转移组分 2 后气瓶的质量;

...

$W_N$  转移组分  $N$  后气瓶的质量。

通过连续称量量的差值给出组分的质量:

$$m_i = W_i - W_{i-1}$$

给出气体的总质量:

$$m_{\text{tot}} = \sum m_i = W_N - W_0$$

由此关系,得到组分的质量分数,如公式(D.2)所示:

$$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}} = \frac{W_i - W_{i-1}}{W_N - W_0} \quad \dots \dots \dots \quad (\text{D.2})$$

假定所有称量过程独立进行,并具有恒定的不确定度  $u(W) = u$ ,则组分质量的方差以及总质量的方差分别为  $u^2(m_i) = 2u^2$  和  $u^2(m_{\text{tot}}) = 2u^2$ 。除此之外,对于  $|i - k| = 1$ ,根据  $u(m_i, m_k) = -u^2$ ,加入的相邻组分间存在非零协方差。对于  $i = 1$  和  $i = N$ ,根据  $u(m_i, m_{\text{tot}}) = u^2$ ,总质量与充装顺序中的最初充装组分的质量和最终充装组分的质量间也存在非零协方差。根据输入的不确定度,由公式(D.3)得到组分质量分数的方差和协方差。

$$\begin{aligned} u(w_i, w_k) &= \left( \frac{\partial w_i}{\partial m_{\text{tot}}} \right) \times \left( \frac{\partial w_k}{\partial m_{\text{tot}}} \right) \times u^2(m_{\text{tot}}) + \left( \frac{\partial w_i}{\partial m_i} \right) \times \left( \frac{\partial w_k}{\partial m_k} \right) \times u(m_i, m_k) \\ &\quad + \left( \frac{\partial w_i}{\partial m_i} \right) \times \left( \frac{\partial w_k}{\partial m_{\text{tot}}} \right) \times u(m_i, m_{\text{tot}}) + \left( \frac{\partial w_i}{\partial m_{\text{tot}}} \right) \times \left( \frac{\partial w_k}{\partial m_k} \right) \times u(m_{\text{tot}}, m_k) \end{aligned} \quad \dots \dots \dots \quad (\text{D.3})$$

在公式(D.3)中,以下规定既可用于表示方差,也可表示协方差:

$u(w_i, w_i) = u^2(w_i)$ ,  $u(m_i, m_i) = u^2(m_i)$ 。根据之前得到的组分质量和总质量的方差和协方差结

果,得到了组分质量分数的方差/协方差矩阵如公式(D.4)所示。

$$u(w_i, w_k) = \left(\frac{u}{m_{\text{tot}}}\right)^2 \times w_i, w_k \text{ 的二阶项} \dots \dots \dots \text{(D.4)}$$

以下给出了公式(D.4)中的因子。

——方差因子:

$$\begin{aligned} \text{对于 } i=k=1: & \quad 2w_1^2 - 2w_1 + 2; \\ \text{对于 } i=k=N: & \quad 2w_N^2 - 2w_N + 2; \\ \text{对于 } 1 < i = k < N: & \quad 2w_i^2 + 2. \end{aligned}$$

——临界协方差因子:

$$\begin{aligned} \text{对于 } i=1; k=2: & \quad 2w_1 w_2 - w_2 - 1; \\ \text{对于 } i=1; 2 < k < N: & \quad 2w_1 w_k - w_k; \\ \text{对于 } i=1; k=N: & \quad 2w_1 w_N - w_1 - w_N; \\ \text{对于 } 1 < i < -1; k=N: & \quad 2w_i w_N - w_i; \\ \text{对于 } i=-1; k=N: & \quad 2w_{N-1} w_N - w_{N-1} - 1. \end{aligned}$$

——其他协方差因子:

$$\begin{aligned} \text{对于 } 1 < i; i+1 < k < N: & \quad 2w_i w_k; \\ \text{对于 } 1 < i; i+1 = k < N: & \quad 2w_i w_{i+1} - 1. \end{aligned}$$

注意,协方差是对称的,即  $u(w_i, w_k) = u(w_k, w_i)$ ,公式(D.4)中的因子也是如此。

例如,利用模拟天然气:

组分 1: 二氧化碳( $\text{CO}_2$ )

组分 2: 氮气( $\text{N}_2$ )

组分 3: 乙烷( $\text{C}_2\text{H}_6$ )

组分 4: 甲烷( $\text{CH}_4$ )

对于初始组成  $w_1=w_2=w_3=0.1$  和  $w_4=0.7$ ,得到其方差/协方差矩阵,如公式(D.5)所示:

$$U\left(\frac{u}{m_{\text{tot}}}\right)^2 = \begin{pmatrix} 1.82 & -1.08 & -0.08 & -0.66 \\ -1.08 & 2.02 & -0.98 & 0.04 \\ -0.08 & -0.98 & 2.02 & -0.96 \\ -0.66 & 0.04 & -0.96 & 1.58 \end{pmatrix} \dots \dots \dots \text{(D.5)}$$

组分气体  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{CH}_4$  的方差和根据充装顺序而产生的任意两种气体间的协方差(即,相同组分如果采用不同的充装顺序,协方差也会不同)。

如 D.2.1 中所述,应使用相关性矩阵而非方差/协方差矩阵,与质量分数的标准不确定度共同用于计算。根据以上数据,给出如公式(D.6)所示的相关性矩阵。

$$R = \begin{pmatrix} 1.00 & -0.56 & -0.04 & -0.40 \\ -0.56 & 1.00 & -0.49 & 0.02 \\ -0.04 & -0.49 & 1.00 & -0.54 \\ -0.40 & 0.02 & -0.54 & 1.00 \end{pmatrix} \dots \dots \dots \text{(D.6)}$$

得到质量分数的标准不确定度,如下:

$$u(w_1) = (u/m_{\text{tot}})\sqrt{1.82}$$

$$u(w_2) = (u/m_{\text{tot}})\sqrt{2.02}$$

$$u(w_3) = (u/m_{\text{tot}})\sqrt{2.02}$$

$$u(w_4) = (u/m_{\text{tot}})\sqrt{1.58}$$

相关性矩阵清晰地展现出混合气体组分 1 和 2,2 和 3,3 和 4,4 和 1 之间的强相关性。因此相关性

结构记录了充装顺序。

#### D.2.2.3 换算成摩尔组成

使用表 2 中的换算因子, 将初始质量分数组成换算为摩尔组成, 即用摩尔分数表示, 如公式(D.7)所示:

$$x_i = \frac{w_i/M_i}{\sum w_k/M_k} \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (D.7)$$

对于这一换算, 需要组分的摩尔质量。根据给出的初始组成的方差/协方差矩阵和摩尔质量的不确定度计算组分摩尔分数的方差/协方差矩阵, 含有共同元素化合物摩尔质量的相关性可忽略不计。按照 9.2 描述的过程, 根据公式(D.8)和公式(D.9)得到方差和协方差:

$$u^2(x_i) = \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial x_i}{\partial w_k} \right)^2 \times u^2(w_k) + \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial x_i}{\partial M_k} \right)^2 \times u^2(M_k) \quad \dots\dots (D.8)$$

$$+ 2 \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N \left( \frac{\partial x_i}{\partial w_k} \right) \times \left( \frac{\partial x_i}{\partial w_l} \right) \times u(w_k, w_l)$$

$$u(x_i, x_j) = \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial x_i}{\partial w_k} \right) \times \left( \frac{\partial x_j}{\partial w_k} \right) \times u^2(w_k) + \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial x_i}{\partial M_k} \right) \times \left( \frac{\partial x_j}{\partial M_k} \right) \times u^2(M_k) \quad \dots\dots (D.9)$$

$$+ \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N \left[ \left( \frac{\partial x_i}{\partial w_k} \right) \times \left( \frac{\partial x_j}{\partial w_l} \right) + \left( \frac{\partial x_i}{\partial w_l} \right) \times \left( \frac{\partial x_j}{\partial w_k} \right) \right] \times u(w_k, w_l)$$

该计算所需的偏导数可以从解析表达式获得, 但是实际上, 首选 9.3 中的数值微分法。

对于以上实例, 可以使用适用于本文件(见附录 E)的计算机程序 CONVERT 将初始组成换算为摩尔分数, 并计算相关的方差/协方差矩阵。

得到的组分摩尔分数如下:

$$x_1 = 0.043\ 033; x_2 = 0.067\ 606; x_3 = 0.062\ 984; x_4 = 0.826\ 38.$$

在计算摩尔组成的方差/协方差矩阵前, 应确定系数  $u/m_{\text{tot}}$ 。对此实例, 称量不确定度视为 0.01 g, 对于气体总质量, 考虑两种情况: 充装入 1 L 气瓶为 100 g 和充装入 10 L 气瓶为 1 000 g。对于 1 L 气瓶, 系数  $u/m_{\text{tot}}$  的值为  $10^{-4}$ , 而对于 10 L 气瓶, 系数  $u/m_{\text{tot}}$  的值为  $10^{-5}$ 。

对于 1 L 气瓶, 得到的方差/协方差矩阵为:

3.687E-09	-2.960E-09	1.860E-10	-9.131E-10
-2.960E-09	8.964E-09	-4.063E-09	-1.942E-09
1.860E-10	-4.063E-09	8.500E-09	-4.623E-09
-9.131E-10	-1.942E-09	-4.623E-09	7.478E-09

同样, 给出相关性矩阵:

1.000 0	-0.514 8	0.033 2	-0.173 9
-0.514 8	1.000 0	-0.465 4	-0.237 2
0.033 2	-0.465 4	1.000 0	-0.579 9
-0.173 9	-0.237 2	-0.579 9	1.000 0

得出摩尔分数的标准不确定度如下:

$$u(x_1) = 6.07 \times 10^{-5}$$

$$u(x_2) = 9.47 \times 10^{-5}$$

$$u(x_3) = 9.22 \times 10^{-5}$$

$$u(x_4) = 8.65 \times 10^{-5}$$

对于 10 L 气瓶,得到的方差/协方差矩阵为:

4.188E-11	-2.345E-11	7.053E-12	-2.548E-11
-2.345E-11	9.963E-11	-3.237E-11	-4.381E-11
7.053E-12	-3.237E-11	1.045E-10	-7.915E-11
-2.548E-11	-4.381E-11	-7.915E-11	1.484E-10

同样,给出相关矩阵:

1.000 0	-0.363 1	0.106 6	-0.323 2
-0.363 1	1.000 0	-0.317 3	-0.360 2
0.106 6	-0.317 3	1.000 0	-0.635 6
-0.323 2	-0.360 2	-0.635 6	1.000 0

给出摩尔分数的标准不确定度:

$$u(x_1) = 6.47 \times 10^{-6}$$

$$u(x_2) = 9.98 \times 10^{-6}$$

$$u(x_3) = 1.02 \times 10^{-5}$$

$$u(x_4) = 1.22 \times 10^{-5}$$

在此例中,相关性结构(摩尔分数数据)源于从称量过程中获得的原始结构(质量数据)的变化,该变化由摩尔质量的不确定度引起。在使用 1 L 气瓶时只会产生微小变化,但是如果使用 10 L 气瓶变化会大得多,因为摩尔质量的不确定度和称量不确定度具有可比性。

#### D.2.2.4 物理特性的计算

如已知混合气体的摩尔组成,其密度用组分密度的加权之和近似计算,其中,权值为组分的摩尔分数。与此类似,对于可燃混合气体,其热值可通过组分的热值和摩尔分数近似计算。其通用公式(D.10)表示为:

$$Y = \sum x_i \times Y_i \quad \dots \dots \dots \quad (D.10)$$

式中:

$Y, Y_i$ ——所研究的整个混合气体和组分  $i$  的特性值。

使用该方法获得的混合气体特性的不确定度来源如下:

- a) 组成不确定度,以摩尔分数的方差/协方差方式给出;
- b) 组分特性数据的不确定度;
- c) 与公式误差相关的不确定度,例如由于忽略高阶项产生的误差。

为简单起见,此处的不确定度计算仅限于组成不确定度。

忽略组分特性数据的不确定度和模型误差引起的不确定度,混合气体特性的不确定度评估由公式(D.11)给出:

$$u^2(Y) = \sum Y_i \times Y_k \times u(x_i, x_k) \quad \dots \dots \dots \quad (D.11)$$

其中  $u(x_i, x_k) = u^2(x_i)$ , 即可用于表示方差和也可表示协方差。

公式(D.10)和公式(D.11)适用于上述模拟天然气在 0 °C、101.325 kPa 下的密度计算以及在 15 °C 下理想气体燃烧总热值的计算。可以在 DIN 1871 中查找组分的密度数据,而热值数据可以在 GERC TPC/1 中查找。

——密度数据,单位为千克每立方米(kg/m<sup>3</sup>):

- 二氧化碳: 1.976 7;
- 氮气: 1.250 4;

- 乙烷: 1.355 1;
- 甲烷: 0.717 5。

——热值数据,单位为兆焦每立方米(MJ/m<sup>3</sup>):

- 二氧化碳: 0;
- 氮气: 0;
- 乙烷: 66.07;
- 甲烷: 37.707。

利用这些数据,获得指定条件下混合气体的密度和热值及其标准不确定度数据,见表 D.3。

表 D.3 特性数据估算

项目	1 L 气瓶		
	数值	标准不确定度(含相关性)	标准不确定度(不含相关性)
密度/(kg/m <sup>3</sup> )	0.847 47	$0.74 \times 10^{-4}$	$[2.19 \times 10^{-4}]$
热值/(MJ/m <sup>3</sup> )	35.309	$4.97 \times 10^{-3}$	$[6.91 \times 10^{-3}]$
项目	10 L 气瓶		
	数值	标准不确定度(含相关性)	标准不确定度(不含相关性)
密度/(kg/m <sup>3</sup> )	0.847 47	$0.98 \times 10^{-5}$	$[2.42 \times 10^{-5}]$
热值/(MJ/m <sup>3</sup> )	35.309	$5.21 \times 10^{-4}$	$[8.16 \times 10^{-4}]$

如果遗漏了组分摩尔分数的协方差,则得到的位于表格最后一列的数据是错误的不确定度数据。该数据显示,遗漏混合气体组成的相关性会导致特性数据的不确定度评估结果严重偏高。

注:上述评估得到的不确定度过小,这是由于称量组成以及特性数据本身的不确定度评估严重缺项,此为本文件为特定目的而设计的。

CONVERT 程序通过将组成换算为质量浓度(给定状态条件下的),并将所有的质量浓度相加,给出了另一种估算混合气体密度的方法。这样得出 1 L 气瓶中混合气体的密度为  $(0.847 43 \pm 2.78 \times 10^{-4}) \text{ kg/m}^3$ , 10 L 气瓶中混合气体的密度为  $(0.847 43 \pm 2.68 \times 10^{-4}) \text{ kg/m}^3$ 。通过该方法评估的不确定度比之前得到的更接近真实值,因为其包含了混合气体组分及整个混合气体的压缩系数不确定度。而上述简化研究中并未将其考虑在内,从数据可以明显看出,压缩因子的不确定度是此不确定度的主要贡献量,因此,除去压缩因子的不确定度贡献,1 L 气瓶和 10 L 气瓶的不确定度几乎无差别。

### D.3 单一组分含量的换算

#### D.3.1 实例 3 天然气

##### D.3.1.1 总则

本实例涉及了汽车排放尾气测量方面的换算。按照 OIML 的条例规定,组分含量的分析结果应换算成体积分数。在给定的测量条件下(压力、温度),碳氢化合物的含量以丙烷计。本实例阐述了由非色散红外得到的物质的量浓度(摩尔浓度)向相同条件下体积浓度的换算,另外,将丙烷的体积浓度换算为其他参考条件下的值。

在压力为 99.5 kPa、温度为 22.5 °C 条件下,利用非色散红外分析处理后的汽车尾气样品。测定的总烃摩尔浓度,以丙烷计为  $c(\text{C}_3\text{H}_8) = (63.5 \pm 0.3) \mu\text{mol/L}$ 。按照 OIML 准则,需将丙烷含量换算为体积浓度。然而,OIML 准则并未指定体积浓度的参考条件。因此,第一步就是进行上述指定环境条件下的换算。第二步,为说明环境条件变化的影响,将丙烷的体积浓度换算为极端环境条件下(98.0 kPa、

30 °C 和 104.0 kPa、0 °C) 的值。

#### D.3.1.2 在测量条件下, 将摩尔浓度换算成体积浓度

按照 6.1.1 和表 1, 在相同压力  $p$  和相同温度  $T$  下, 将混合气体中分析组分的摩尔浓度换算为体积浓度时需要乘以因子  $Z_i(p, T)RT/p$ , 其中,  $Z_i(p, T)$  是压力  $p$ 、温度  $T$  下, 分析组分的压缩因子。分析组分的压缩因子是根据 8.1.2 中的公式(26), 利用温度  $T$  时维里系数  $B'(T)$  近似计算的。根据 8.2.1 中的公式(27), 在温度范围为 0 °C ~ 30 °C 时, 维里系数  $B'(T)$  可以利用附录 C 中的数据采用内插法进行计算。对于丙烷, 其在 0 °C 的维里系数为  $-20.87 \times 10^{-5}$  kPa, 30 °C 的维里系数为  $-14.79 \times 10^{-5}$  kPa, 内插法计算 22.5 °C 的维里系数值为  $-16.31 \times 10^{-5}$  kPa。由此计算在 22.50 °C、99.5 kPa 下, 丙烷的压缩因子为 0.983 77。使用第三章中的摩尔气体常数值,  $RT/p$  的比值为 24.705 L/mol, 因此得出换算因子  $Z_i(p, T)RT/p$  为 24.304 L/mol。利用这一因子, 得到在 22.50 °C、99.5 kPa 下, 丙烷的体积浓度为 1 543 μL/L。

通过将丙烷摩尔浓度(0.3 μmol/L)分析结果的标准不确定度和丙烷压缩因子的标准不确定度合成得到标准不确定度的估算值。压缩因子的标准不确定度是以下三个来源不确定度的合成:

- 在 0 °C 和 30 °C 维里系数数据的不确定度(见附录 C);
- 维里系数内插法计算产生的相关不确定度(见 8.1.2);
- 与截断维里系数展开相关的不确定度(见 8.1.2)。

这一不确定度可以手动计算, 最好选用适用于本文件的计算机程序 CONVERT 计算(见附录 E), 既可以进行换算又可以进行不确定度计算。为此, 初始的混合气体可以看作是丙烷与底气组成的双组分混合气体。丙烷的摩尔浓度及其不确定度作为输入量而底气的摩尔浓度未确定。与所选的底气无关, 得到丙烷的体积浓度及其标准不确定度, 如下:

输入:  $c(\text{丙烷}; 22.5 \text{ °C}, 99.5 \text{ kPa}) = (63.5 \pm 0.3) \mu\text{mol/L}$ ;

输出:  $\sigma(\text{丙烷}; 22.5 \text{ °C}, 99.5 \text{ kPa}) = (1 543 \pm 7.3) \mu\text{L/L}$ 。

#### D.3.1.3 换算为其他参考条件下的体积浓度

根据 6.2 中的公式(22), 将体积浓度在给定的状态条件( $p, T$ )下向参考状态条件( $p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}$ )换算, 需要乘以换算因子。

按照基本近似方法, 可以假定所研究的分析组分和整个混合气体为理想气体, 则换算因子为 1, 也就是说, 如果混合气体的状态条件远处于分析组分和整个混合气体的冷凝范围之外, 那么分析组分的体积浓度与整个混合气体的状态条件无关。对于严谨的计算, 需要考虑在所研究的状态条件下分析组分和整个混合气体的压缩因子数据。对于丙烷, 可以根据附录 C 给出的维里系数估算这些数值。然而, 对于整个混合气体, 如果能够得到混合气体大概的摩尔组成, 就可以估算所需要的压缩因子数据。对于所研究的尾气, 可以通过简单的化学计量粗略估算得到摩尔组成。对于精确计算, 需要对组成进行测定。

众所周知, 汽车尾气的主要组分为:

- 残余烃类: 以丙烷计;
- 燃烧产物: 一氧化碳、二氧化碳和水蒸气;
- 残余空气组分: 氧气、氮气。

这些组分的摩尔分数计算如下:

丙烷	0.001 5	从之前得到的体积浓度获得
一氧化碳	0.001	汽车尾气排放的典型值
二氧化碳	0.1	汽车尾气排放的典型值
水蒸气	0.006	0 °C、101.325 kPa 下空气中的饱和浓度

氧气	0.05	燃料燃烧后空气中的氧气残余量
氮气	0.841 5	差减的值

在该估算中,为了减少并标准化水的含量,假设废气在进行分析前已经冷却到0℃。以正己烷作为燃料估算氧气的含量。假定完全燃烧生成二氧化碳和水,产品中有0.1 mol的二氧化碳(加上水,大部分水已经冷凝去除),消耗了大约0.16 mol的氧气,则剩余0.05 mol氧气(1 mol空气中含有0.21 mol的氧气)。

利用CONVERT程序,可以很容易反推出混合气体中丙烷的摩尔分数,该混合气体组成如上所述,丙烷含量完全与测得的体积浓度1 543 μL/L一致。将上述混合气体的组成换算为体积浓度会导致换算的体积浓度值略低于目标值。然而,将丙烷的摩尔分数增大到0.001 6,而氮气的摩尔分数相应减小(其他组分摩尔分数不变),再对混合气体组成进行换算,就会导致换算的体积分数高于目标值。通过简单的线性内插法,可以获得较为准确的丙烷摩尔分数估计值(0.001 57)。通过进一步计算,可得出最终摩尔组成如下:

丙烷(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0.001 567
一氧化碳(CO)	0.001
二氧化碳(CO <sub>2</sub> )	0.1
水蒸气(H <sub>2</sub> O)	0.006
氧气(O <sub>2</sub> )	0.05
氮气(N <sub>2</sub> )	0.841 433

该结果在四位数内均与丙烷准确的体积浓度相匹配,完全可以满足大部分应用。

利用整个混合气体的摩尔组成,可以将丙烷的体积浓度由测量状态向参考状态换算,结果如下:

$$\sigma(\text{丙烷}; 0^\circ\text{C}, 104.0 \text{ kPa}) = 1 536 \mu\text{L/L}$$

$$\sigma(\text{丙烷}; 30^\circ\text{C}, 98.0 \text{ kPa}) = 1 546 \mu\text{L/L}$$

对于这些数据,并未给出不确定度的估算值,因为其目的只是为了研究周围环境的变化是否对分析的不确定度水平产生严重的影响。因此,将以上两个极端环境条件下得到的两个丙烷体积浓度的差值,与D.3.1.2中得到的测量条件下丙烷体积浓度的标准不确定度7.3 μL/L进行比较。比较结果表明,由于测量的指标不完整产生的不确定度(如缺少相关状态条件指标)与分析的不确定度具有可比性。

### D.3.2 实例 4 天然气

#### D.3.2.1 总则

本实例主要涉及排放烟气中二氧化硫含量的测定。更具体地说,涉及了用于校准和检定烟气检测分析仪的校准混合气体的制备。其中校准混合气体是使用动态混合连续稀释制备得到的。本实例包括以下步骤:

- 首先,将经称量法制备的一级混合气体的最初组成,由质量分数换算为连续稀释条件下的体积分数;
- 接下来,确定经稀释得到的最终混合气体的体积分数;
- 最后,将在稀释条件下得到的组分(二氧化硫)含量换算为标准参考条件下的质量浓度。

#### D.3.2.2 将一阶混合气体的组成由质量分数换算为体积分数

使用纯气体,利用两级静态称量过程制备氮中二氧化硫一阶混合气体。以质量分数表示二氧化硫含量的结果为 $w_{\text{par}}(\text{SO}_2) = (1.053 \pm 0.009) \times 10^{-3}$ 。1减去二氧化硫的质量分数即为氮气的含量 $w_{\text{par}}(\text{N}_2) = (998.947 \pm 0.009) \times 10^{-3}$ 。除了引用的标准不确定度之外(两组分的标准不确定度相同),两组分间还具有很强的相关性,其相关性系数 $r = -1$ 。

然后使用适用于本文件的 CONVERT 计算机程序(见附录 E),把该组成换算为稀释温度、压力(如 102.0 kPa 和 21.3 °C)下的体积分数。仅需输入二氧化硫的质量分数及其标准不确定度,程序就会完成如上所述的组成换算。得到的二氧化硫的体积分数为  $\phi_{\text{par}}(\text{SO}_2)=(0.4519 \pm 0.0040) \times 10^{-3}$ 。用与之前同样的方式,1 减去二氧化硫的体积分数即可得到氮气的体积分数,并且与二氧化硫具有相同的不确定度。两组分间具有很强的相关性,相关系数  $r=-1$ 。

#### D.3.2.3 通过动态混合对一阶混合气体进行稀释

具有预期用途校准混合气体的现场生产过程是,通过容积泵,利用动态混合系统,用纯氮气稀释前一步得到的一阶混合气体。该系统在压力为 102.0 kPa、温度为 21.3 °C 下操作。对于该系统和所研究的气体,稀释因子  $D=0.100 \pm 0.0005$ 。通过稀释一阶混合气体得到的校准气,在稀释条件下,二氧化硫的含量为  $\phi_{\text{fin}}(\text{SO}_2)=(0.4519 \pm 0.0046) \times 10^{-4}$ 。引用的标准不确定度由一阶混合气体中含有的分析组分含量的相对标准不确定度与稀释因子的相对标准不确定度合成,如公式(D.12)所示:

$$v^2[\phi_{\text{fin}}(\text{SO}_2)] = v^2(D) + v^2[\phi_{\text{par}}(\text{SO}_2)] \quad \dots \dots \dots \quad (\text{D.12})$$

#### D.3.2.4 将最终混合气体的组成换算为质量浓度

在标准参考条件下,即 101.325 kPa、0 °C,排放烟气中二氧化硫的测定以质量浓度给出。因此,之前生产的校准气体中二氧化硫的含量也需要换算成该条件下的质量浓度。换算过程通过以下两步进行:

- 首先,将二氧化硫的含量从稀释条件下的体积分数换算为同一条件下的质量浓度;
- 然后将质量浓度换算成标准参考条件下的质量浓度。

这些换算及其相关的不确定度可以进行手动计算。然而,使用 CONERT 程序,输入之前得到的数据即  $\phi_{\text{fin}}(\text{SO}_2)=(0.4519 \pm 0.0046) \times 10^{-4}$  会变得非常方便。为了运行这一程序,依次选择“平衡”“气体”“分数”“通过”“差减”选项,按照先前描述的步骤完成组成及其不确定度的计算,得到如下结果:

- 在 102.0 kPa、21.3 °C 下的质量浓度: $\beta_{\text{fin}}(\text{SO}_2)=(1.230 \pm 0.013) \times 10^{-4} \text{ g/L}$ ;
- 在 102.0 kPa、0 °C 下的质量浓度: $\beta_{\text{fin}}(\text{SO}_2)=(1.318 \pm 0.014) \times 10^{-4} \text{ g/L}$ 。

**附录 E**  
**(资料性)**  
**推荐方法的计算机实现**

实现本文件中所推荐方法的有效计算机程序可从德国标准化机构 DIN 获得。可通过以下地址直接进行咨询：

Normenausschuss Materialprüfung (NMP)  
 im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.  
 D-10772 Berlin  
 Germany

通常该程序会以 3.5 英寸双面高密度磁盘进行提供,但也可能是其他的方式。每份程序的说明书和价格可按照客户要求定制。

该程序需要使用 IBM 兼容的个人电脑(PC)以及 MS-DOS 操作系统。程序编写是在操作系统为 MS-DOS 6.22 的 IBM 兼容 PC 上进行的。

该程序可在 Windows 3.x 和 Windows 95/97 的 DOS 窗口下运行。并未在 Windows NT 系统操作过该程序,但也可能适用,这取决于操作系统提供的 DOS 窗口。

编程语言是 3.5 版本的 PowerBASIC。其源代码已利用同版本的 PowerBASIC 编译器转化成可执行的代码。

程序包括：

- 供使用者选择的编辑模块,对输入数据文件进行编辑和适当的格式化;
- 主要的 CONVERT 模块,此模块实现了本文件所推荐的单位换算和相应不确定度的计算方法;
- GASMIX 数据库,包含了可能出现在混合气体中的 138 种气体和液体与摩尔质量、维里系数相关的所有必要信息;
- 数据库搜索工具。

输入数据文件应是美国标准信息交换代码(ASCII)格式,文件中的数据要符合如下描述的基本要求。标准的输出文件也是 ASCII 格式。

要求之一是应明确说明输入数据的单位。应是本文件涵盖范围内的所有单位之间的换算。输出数据会以换算的目标单位给出。如指定,也可以分数“毫”( $10^{-3}$ )和“微”( $10^{-6}$ )的形式输出数据。

该程序是由材料研究测试联邦学院(BAM)I.01 部门的 Wolfram Bremser 博士研发。关于该程序技术细节的咨询可以直接发送邮件至:wolfram.bremser@bam.de。

该程序已通过如下方式验证：

- 利用人造和真实数据集进行大量测试;
- 使用已经发布的国际标准中相似的计算结果进行测试(比对)。

而且,由 ISO/IEC 158 专家对该程序进行集中测试和验证。如果使用者对有效性研究的细节感兴趣可以直接联系 BAM(上文有邮件地址)。

在很大程度上,该程序不解自明,程序内附帮助功能。

然而,强烈建议使用者在使用此程序前学习本文件,参考所有关于安装信息、输入/输出文件格式以及程序模块使用的说明。程序磁盘上的 readme-file 中包含这一说明,同时会随磁盘一起提供纸质版说明。

注：尽管可获得该程序及其相关测试数据文件,但对该程序在合同上或其他商业行为上的应用不存在默示保证,也不保证不会出错。然而,在出版时,程序已经过测试且不包含已知错误。

## 参 考 文 献

- [1] International vocabulary of basic and general terms in metrology (VIM), BIPM/IEC/ISO/OIML/IFCC/IUPAC, 2nd ed., 1993
- [2] ISO 7504 Gas analysis—Vocabulary
- [3] Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), BIPM/IEC/IFCC/ISO/IU-PAC/IUPAP/OIML, 2nd ed., 1995
- [4] KRAGTEN, J. Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique, *Analyst*, 119, 1994, pp. 2161-2166
- [5] Quantifying uncertainty in analytical measurement, EURACHEM, 2nd ed., 2000 Gas data sources
- [6] International Union of Pure and Applied Chemistry, Atomic weights of the elements, 2011, *Pure Appl. Chem.*, 85, 2011, pp. 1047-1078
- [7] DE BIÈVRE, P. and PEISER, H.S. The reliability of values of molar mass, *Metrologia*, 34, 1997, pp. 49-59
- [8] ISO 6976 Natural gas—Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition
- [9] HUMPHREYS, A.E. Some thermophysical constants of components of natural gas and co-generate fluids, GERG Technical Monograph, No. TPC/1, 1986
- [10] DIN 1871 Gaseous fuels and other gases—Density and other volumetric quantities
- [11] REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. and POLING, B.E. The properties of gases and liquids, 4th Ed., New York, McGraw Hill, 1987
- [12] DAUBERT, T.E. and DANNER, R.P. Physical and thermodynamic properties of pure chemicals, New York, Hemisphere, 1989
- [13] DYMOND, J.H. and SMITH, E.B. The virial coefficients of pure gases and gas mixtures, Oxford, Clarendon Press, 1980
- [14] ISO 12213-1 Natural gas—Calculation of compression factor—Part 1: Introduction and guidelines
- [15] ISO 12213-2 Natural gas—Calculation of compression factor—Part 2: Calculation using molar-composition analysis
- [16] ISO 12213-3 Natural gas—Calculation of compression factor—Part 3: Calculation using physical properties
- [17] JAESCHKE, M. et al. High accuracy compression factor calculation for natural gases and similar mixtures by use of a truncated virial expansion, GERG TM2, 1988
- [18] DIN 51896-1 Gas analysis—Quantities of composition, compression factor—Part 1: Basic principles
- [19] DIN 51896-2 Gas analysis—Quantities of composition, compression factor—Part 2: Applications