



中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX—XXXX

热值仪校准规范

Calibration Specification for Calorimeters

(征求意见稿)

20XX - XX - XX 发布

20XX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局 发布

热值仪校准规范

Calibration Specification
for Calorimeters

JJF XXXX—XXXX

归口单位：全国碳达峰碳中和计量技术委员会钢铁计量分技术委员会

主要起草单位：XXXXXXXXXXXX

参加起草单位：XXXXXXXXXXXXXX

本规范委托全国碳达峰碳中和计量技术委员会钢铁计量分技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

XXX

XXX

参加起草人：

XXX

XXX

XXX

目 录

引 言	II
1 范围	1
2 引用文件	1
3 术语和计量单位	1
4 概述	2
5 计量特性	2
6 校准条件	2
6.1 环境条件	2
6.2 测量标准及其他设备	2
7 校准项目和校准方法	3
7.1 校准前准备	3
7.2 响应时间	3
7.3 示值误差	3
7.4 重复性	4
7.5 稳定性	4
8 校准结果表达	5
9 复校时间间隔	5
附录 A 热值仪校准原始记录参考格式	6
附录 B 热值仪校准证书内页推荐格式	7
附录 C 已知组分气体标准物质的热值及不确定度评定示例	8
附录 D 高纯气体不确定度计算参考	13
附录 E 热值示值误差测量结果的不确定度评定示例	15

引 言

JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范

本规范参考了 JJF 1993—2022《天然气能量计量技术规范》、GB/T 11062—2020《天然气 发热量、密度、相对密度和沃泊指数的计算方法》、GB/T 35211—2017《天然气发热量的测量 连续燃烧法》、GB/T 38521—2020《气体分析 纯度分析和纯度数据的处理》中的术语、技术要求、试验方法等内容。

本规范为首次发布。

热值仪校准规范

1 范围

本规范适用于采用连续燃烧法原理的热值仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1993—2022 天然气能量计量技术规范

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

GB/T 35211—2017 天然气发热量的测量 连续燃烧法

GB/T 38521—2020 气体分析 纯度分析和纯度数据的处理

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

3 术语和计量单位

3.1 热值 calorific value

本规范定义的热值为体积低位发热量，以体积为基准规定量的气体与氧气完全燃烧时所释放出的热量。已知成分的混合气体在燃烧反应发生时，压力保持恒定，所有燃烧产物的温度降至与指定的反应物温度相同的温度，燃烧产物均为气态。热值单位为焦耳每立方米，符号 J/m^3 ，或兆焦耳每立方米，符号 MJ/m^3 。

3.2 燃烧参比条件 combustion reference conditions

燃料燃烧时规定的温度、压力，本规范规定的燃烧参比条件为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 101.325 kPa 。

[来源：GB/T 11062—2020，3.11]

3.3 计量参比条件 metering reference conditions

在测量被烧掉燃料体积时规定的温度和压力，本规范规定的计量参比条件为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 101.325 kPa 。

[来源：GB/T 11062—2020，3.12]

3.4 相对密度 relative density

在规定的相同参比压力和温度条件下，气体的密度除以标准组成的干空气的密度。

[来源：GB/T 11062—2020，3.4]

4 概述

热值仪是在钢铁冶金、石油化工、煤化工等行业测量煤气、天然气、液化石油气等可燃气体热值的仪器，测量原理一般为连续燃烧法，即将一定量的可燃气体通入热值仪燃烧室内，调节气体压力和流量至合适范围后，使其充分燃烧，通过测温元件测得燃烧前后的温差，同时由密度测量单元测得燃气的密度或相对密度，计算出气体的热值。

热值仪由进样系统、检测单元、信号处理及控制单元、通信及显示单元等部分组成。

5 计量特性

热值仪的计量特性见表 1。

表 1 计量特性

计量特性	技术要求
响应时间	$\leq 20\text{ s}$
示值误差	不超过 $\pm 1.0\%$
重复性	$\leq 0.2\%$
稳定性	$\leq 0.5\%$
注：以上指标仅供参考，不做符合性判定。	

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度：（5~35）℃；

6.1.2 相对湿度： $\leq 85\%$ ；

6.1.3 热值仪周围无影响其正常工作的电磁场干扰，无其它冷热源干扰，无明显的机械振动。所在环境应保证通风良好，应有适当的措施处置热值仪废气排放。

6.2 测量标准及其他设备

6.2.1 气体标准物质

见表 2。

表 2 校准用标准物质

标准物质名称	不确定度（ $k=2$ ）	热值参考值	参考用途
氮气中甲烷标准物质	$U_{\text{rel}} \leq 1.0\%$	（8~25）MJ/m ³	煤气、人工煤气热值分析

氮气中氢、甲烷标准物质	$U_{\text{rel}} \leq 1.0\%$	(8~20) MJ/m ³	煤气、人工煤气热值分析
天然气成分分析标准物质	$U_{\text{rel}} \leq 1.5\%$	(25~40) MJ/m ³	天然气热值分析

注：1 天然气成分分析标准物质，即包括氮气、二氧化碳以及 C1~C6 等组分的混合气体标准物质，如甲烷中乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、正己烷、二氧化碳和氮气混合气体标准物质。

2 可通过混合气体标准物质其组分含量和不确定度，按照附录 C 计算标准参比条件下的发热量及不确定度。

6.2.2 甲烷

纯度不低于 99.99%。

6.2.2 氮气

纯度不低于 99.99%。

6.2.3 电子秒表

最小分度值优于 0.1 s；最大允许误差不大于 $\pm 0.07 \text{ s}/10 \text{ min}$ 。

7 校准项目和校准方法

7.1 校准前准备

校准前应确认热值仪处于正常工作条件，开机正常，数据及参数显示正常，各按键和调节旋钮能正常操作，各电缆、数据线、气路管道等连接牢固可靠，按仪器说明书要求对热值仪预热。

将仪器与气体标准物质置于同一房间内，温度稳定至少 2h 后方可开展后续校准工作。

7.2 响应时间

选择热值与日常测量需求接近的一种气体标准物质或甲烷气体，通入该气体并调整输出压力和流量至合适位置，启动点火和测量程序，待示值稳定后记下仪器读数；通入氮气，仪器示值回零后，再通入该气体并确认开始燃烧时启动电子秒表开始计时，待示值第一次达到稳定示值的 90% 时停止计时，并记录电子秒表读数，重复以上过程 3 次，以 3 次读数的算术平均值作为仪器的响应时间。

7.3 示值误差

根据仪器量程或实际使用范围选择高、低两种热值的标准物质，通入气体标准物质待其正常燃烧并示值稳定后，每间隔 30 s 记录一次测量结果，连续记录 7 次，计算算术平均

值，并按（1）式计算示值误差 ΔH_r 。

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

式中：

ΔH_r ——示值误差，%；

$\bar{H}$ ——7 次热值测量值的算术平均值，MJ/m³；

H_s ——热值标准值，MJ/m³。

7.4 重复性

采用 7.3 示值误差校准时高热值气体标准物质的测量数据计算，以其 7 次测量数据按公式（2）计算相对标准偏差 s_r ，作为仪器的重复性。

$$s_r = \frac{1}{\bar{H}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i - \bar{H})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

s_r ——重复性，%；

H_i ——第 i 次热值测量值，MJ/m³；

$\bar{H}$ ——7 次测量值的平均值，MJ/m³；

n ——测量次数， $n=7$ 。

7.5 稳定性

选择 7.3 中高热值标准物质或甲烷气体，通入该气体待燃烧并示值稳定后，记录初始测量值 H_0 ，并在不少于 90 分钟内，每间隔不少于 20 分钟记录一次测量值，共记录 5 次测量值，按公式（3）计算稳定性 ΔS ：

$$\Delta S = \frac{|H_{\max} - H_0|}{H_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

ΔS ——稳定性，%；

$H_{\max}$ ——偏离初始读数最大的一次测量值，MJ/m³；

H_0 ——初始测量值，MJ/m³。

8 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应至少包括以下信息：

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

9 复校时间间隔

仪器复校时间间隔建议不超过 12 个月。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的，因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。如果对仪器对检测数据有怀疑、仪器更换主要部件或进行过修理，应对仪器重新校准。

附 录 A

热值仪校准原始记录参考格式

证书编号：原始记录编号：

送校单位：		校准地点：			
制造厂商：		仪器型号：		仪器编号：	
环境温度：		相对湿度：		校准依据：	
校准日期：		校准员：		核验员：	
测量标准及其他设备	编号	测量范围 或热值标准值	不确定度或准确度等级 或最大允许误差	证书编号	有效期

一、响应时间

时间测量值 s			响应时间 s
1	2	3	

二、示值误差

热值标准值 MJ/m³	热值测量值 MJ/m³							测量平均值 MJ/m³	示值误差 %	扩展不确 定度 U (k=2)
	1	2	3	4	5	6	7			

三、重复性

四、稳定性

热值标准值 MJ/m³	热值测量值 MJ/m³					稳定性 %
	1	2	3	4	5	

以下空白

附 录 B

热值仪校准证书内页推荐格式

证书编号：××××——××××

校准结果

一、响应时间：

二、示值误差

热值标准值 MJ/m ³	测量平均值 MJ/m ³	示值误差 %	扩展不确定度 <i>U</i> (<i>k</i> =2)

三、重复性

四、稳定性

以下空白

附录 C

已知组分气体标准物质的热值及不确定度评定示例

本附录给出了当使用已知组分气体标准物质校准仪器时，按照 GB/T 11062—2020《天然气 发热量、密度、相对密度和沃泊指数的计算方法》计算低位体积发热量作为标准物质的热值的方法。本附录计算时使用的计量参比条件为 20 °C（293.15 K）和 101.325 kPa，当使用其他计量参比条件时，可参照 GB/T 11062—2020 相关规定进行。

C.1 低位体积发热量

C.1.1 低位体积发热量计算

低位体积发热量按照公式（C.1）计算：

$$(H_v)_N = \frac{(H_c)_N}{V} = \frac{p (H_c)_N}{Z R T} \quad (C.1)$$

式中：

$(H_v)_N$ ——真实气体低位体积发热量，MJ/m³；

$(H_c)_N$ ——真实气体低位摩尔发热量，kJ/mol；

V ——真实气体摩尔体积，L/mol；

p ——压力，101.325 kPa；

Z ——真实气体压缩因子；

R ——摩尔气体常数，取 8.314 462 1 J · mol⁻¹ · K⁻¹；

T ——温度，293.15 K；

由公式（C.1）可知，可由真实气体低位摩尔发热量 $(H_c)_N$ 和真实气体压缩因子 Z 计算真实气体低位体积发热量 $(H_v)_N$ 。

C.1.2 真实气体低位摩尔发热量

真实气体低位摩尔发热量按照公式（C.2）计算：

$$(H_c)_N = (H_c)_G - \sum_{j=1}^n x_j \cdot \frac{b_j}{2} \cdot L \quad (C.2)$$

其中：

$$(H_c)_G = \sum_{j=1}^n x_j \cdot H_j \quad (C.3)$$

式中：

$(H_c)_N$ ——真实气体低位摩尔发热量，kJ/mol；

$(H_c)_G$ ——真实气体高位摩尔发热量，kJ/mol；

x_j ——气体中 j 组分的摩尔分数，mol/mol；

b_j ——气体中 j 组分里每个分子所包含的氢原子数量；

L ——参比温度下水的标准蒸发焓，在 20 °C 下为 44.222 kJ/mol；

H_j —— j 组分的摩尔发热量，kJ/mol。

单一组分气体的摩尔发热量可通过查表获得，表 C.1 给出了常见组分在 20 °C (293.15 K) 和 101.325 kPa 参比条件下的摩尔发热量及不确定度。

C.1.3 压缩因子

真实气体压缩因子 Z 按照公式 (C.4) 计算：

$$Z = 1 - \left(\sum_{j=1}^n x_j \cdot s_j \right)^2 \quad (C.4)$$

式中：

Z ——真实气体压缩因子；

x_j ——气体中 j 组分的摩尔分数，mol/mol；

s_j —— j 组分的求和因子。

单一组分气体的求和因子可通过查表获得，表 C.1 给出了常见组分在 20 °C (293.15 K) 和 101.325 kPa 参比条件下的求和因子及不确定度。其他条件下的数据可查询 GB/T 11062—2020 获得。

表 C.1 20 °C和 101.325 kPa 参比条件下的常用气体摩尔发热量和求和因子

组分	摩尔发热量 H_j (kJ/mol)	摩尔发热量的 标准不确定度 $u_{(H_j)}$ (kJ/mol)	求和因子 s_j	求和因子的 标准不确定度 $u_{(s_j)}$
甲烷	891.05	0.19	0.043 17	0.000 5
乙烷	1 561.42	0.51	0.089 5	0.001 1
丙烷	2 220.13	0.51	0.130 8	0.001 6
正丁烷	2 878.58	0.72	0.178 5	0.003 9
异丁烷	2 869.39	0.72	0.167 3	0.003 1
正戊烷	3537.19	0.23	0.229 5	0.010 7
异戊烷	3 530.25	0.23	0.218 9	0.008 8
新戊烷	3 516.02	0.25	0.197 9	0.006 0
正己烷	4 196.60	0.32	0.290 7	0.027 1
氮气	0	0	0.015 6	0.001 0
二氧化碳	0	0	0.073 0	0.002 0

C.2 体积发热量的不确定度评定

GB/T11062—2020 的附录 B 中给出了低位体积发热量的不确定度评定测量模型，将相关系数、相关矩阵等不确定度贡献较小的分量忽略后，可简化为公式（C.5）。

$$\left(\frac{u((H_v)_N)}{(H_v)_N}\right)^2 = \sum_{j=1}^n \left(\frac{H_j - \frac{L}{2} \cdot b_j}{(H_c)_N}\right)^2 \cdot u^2(x_j) + \frac{\sum_{j=1}^n x_j^2 \cdot u^2(H_j)}{((H_c)_N)^2}$$

(C.5)

也可使用 GB/T11062—2020 的附录 B 中推荐的方法计算，ISO 给出了基于该方法计算的电子表格文档 ISO 6976examples.xlsx，可从 ISO 官方网站下载。

C.3 体积发热量的计算及不确定度评定示例

C.3.1 已知组分气体标准物质组分含量及其不确定度

从标准物质证书可获得组分含量及其不确定度，当不确定度以扩展不确定度的形式给出时，可按照需要换算为标准不确定度或相对不确定度。

本附录以冶金炉气在线分析测试中常用的人工煤气气体标准物质为例，计算体积发热

量并评定其不确定度，其组分、摩尔分数、不确定度见表 C.2。

表 C.2 气体标准物质组分及不确定度

组分	摩尔分数 x_j (mol/mol)	标准不确定度 $u(x_j)$ (mol/mol)	相对标准不确定度 $u_r(x_j)$ (%)
氢气	0.41	2.05×10^{-3}	0.50
甲烷	0.18	9.00×10^{-4}	0.50
氮气	0.41	2.24×10^{-3}	0.55

C.3.2 气体标准物质高位摩尔发热量

按照公式 (C.2) 计算，其过程及结果见表 C.3。

表 C.3 气体标准物质高位摩尔发热量计算

组分	摩尔分数 x_j (mol/mol)	摩尔发热量 H_j (kJ/mol)	$x_j \cdot H_j$ (kJ/mol)
氢气	0.52	285.99	117.256
甲烷	0.29	891.05	160.389
氮气	0.19	0	0
合计	——	——	277.645

C.3.3 真实气体压缩因子 Z

先计算气体标准物质求和因子，其过程及结果见表 C.4。

表 C.4 气体标准物质求和因子计算

组分	摩尔分数 x_j (mol/mol)	求和因子 s_j	$x_j \bullet s_j$
氢气	0.52	-0.01	-0.004 1
甲烷	0.29	0.043 17	0.007 771
氮气	0.19	0.015 6	0.006 396
合计	——	——	0.010 067

按照公式 (C.4) 计算压缩因子 $Z = 0.999\ 899$

C.3.4 低位摩尔发热量

按照公式（C.2）计算真实气体低位摩尔发热量，其中氢气、甲烷、氮气 b_j 分别为 2、4、0，在 20 °C下水的标准蒸发焓为 44.222 kJ/mol。

$$(H_c)_N = (H_c)_G - \sum_{j=1}^n x_j \cdot \frac{b_j}{2} \cdot L = 277.645 - (0.41 \times 2 + 0.18 \times 4 + 0.41 \times 0) \times 44.222 \div 2 = 243.594 \text{ kJ/mol}$$

C.3.5 低位体积发热量

按照公式（C.1）计算真实气体低位体积发热量：

$$(H_v)_N = \frac{(H_c)_N}{V} = \frac{p}{ZRT} \frac{(H_c)_N}{ZRT} = \frac{101.325 \times 243.594}{0.999899 \times 8.3144621 \times 293.15} = 10.13 \text{ (MJ/m}^3\text{)}$$

C.3.6 低位体积发热量的不确定度

按照公式（C.5）评定低位体积发热量的不确定度，其评定过程见表 C.5。

表 C.5 气体标准物质低位体积发热量不确定度评定

组分	$(H_j - \frac{L}{2} \cdot b_j) / (H_c)_N$	$u(x_j)$	$x_j \cdot u(H_j) / (H_c)_N$	$\left(\frac{H_j - \frac{L}{2} \cdot b_j}{(H_c)_N}\right)^2 \cdot u^2(x_j) + \frac{x_j^2 \cdot u^2(H_j)}{((H_c)_N)^2}$
氢气	0.992 504	2.05×10^{-3}	3.45×10^{-6}	4.14×10^{-6}
甲烷	3.294 852	9.00×10^{-4}	6.65×10^{-7}	8.74×10^{-6}
氮气	0	2.24×10^{-3}	3.77×10^{-6}	1.42×10^{-11}
合计	——	——	——	1.29×10^{-5}

低位体积发热量的相对标准不确定度为：

$$u_r((H_v)_N) = \frac{u((H_v)_N)}{(H_v)_N} = \sqrt{1.29 \times 10^{-5}} = 0.36\%$$

低位体积发热量的标准不确定度为：

$$u((H_v)_N) = (H_v)_N \times u_r((H_v)_N) = 10.13 \times 0.30\% \approx 0.036 \text{ MJ/m}^3$$

用 GB/T11062—2020 的附录 B 中推荐的方法计算（即未作简化处理）时，本示例低位体积发热量的标准不确定度计算结果为 0.036 MJ/m³，二者具有较好的一致性。

取 $k=2$ ，则低位体积发热量的扩展不确定度为 $U=0.08 \text{ MJ/m}^3$

附录 D

高纯气体不确定度计算参考

本附录给出了使用高纯气体校准热值仪时不确定度的计算方式，主要参照了 GB/T 38521—2020《气体分析 纯度分析和纯度数据的处理》推荐的方式。

D.1 高纯气体不确定度计算

将高纯气体中除高纯气体本身以外的其他成分均视为杂质，高纯气体的杂质含量 x_i 可按照以下顺序处理：

当高纯气体给出了明确的杂质含量时，直接使用这些数据；

当高纯气体未给出明确的杂质含量，仅给出了杂质的上限值时，预期杂质的物质质量分数可按照上限值的一半估计；

当高纯气体未给出明确的杂质含量，也未给出杂质的上限值时，预期杂质的物质质量分数可按照产品标准中相应纯度的高纯气体杂质上限值的一半估计。

x_i 的不确定度使用矩形分布进行评估，以 $2x_i$ 为矩形的上限值，0 为下限值。杂质的物质的量分数 x_i 的标准不确定度由公式 (D.1) 计算：

$$u(x_i) = \frac{x_i}{\sqrt{3}} \quad (\text{D.1})$$

式中：

$u(x_i)$ —— 杂质气体量分数的标准不确定度，mol/mol；

x_i —— 杂质气体量分数，mol/mol。

x_i 在数值上等于以 $2x_i$ 为矩形的上限值，0 为下限值的矩形分布的区间半宽。

高纯气体的标准不确定度由公式 (D.2) 计算：

$$u = \sum_{i=1}^N u^2(x_i) \quad (\text{D.2})$$

式中：

u —— 高纯气体量分数的标准不确定度，mol/mol。

D.2 高纯气体不确定度计算示例

以下以热值仪校准用高纯甲烷气体为例，计算纯度为 99.99% 的甲烷气体的不确定度。

99.99%甲烷气体杂质含量参照 GB/T 33102—2025《甲烷》的技术要求给出，并按照 D.1 给出的方式评估其不确定度，评估过程见表 D.1 所示。

表 D.1 高纯甲烷不确定度计算示例

组分	摩尔分数指标	预期量分数	$u(x_i)$
甲烷	$\geq 99.99 \times 10^{-2}$	/	/
氢	$< 10 \times 10^{-6}$	5×10^{-6}	2.89×10^{-6}
氧+氩	$< 10 \times 10^{-6}$	5×10^{-6}	2.89×10^{-6}
氮	$< 35 \times 10^{-6}$	17.5×10^{-6}	1.02×10^{-5}
乙烷	$< 25 \times 10^{-6}$	12.5×10^{-6}	7.22×10^{-6}
一氧化碳	$< 10 \times 10^{-6}$	5×10^{-6}	2.89×10^{-6}
二氧化碳	$< 10 \times 10^{-6}$	5×10^{-6}	2.89×10^{-6}
硫化氢	$< 10 \times 10^{-6}$	5×10^{-6}	2.89×10^{-6}
水	$< 15 \times 10^{-6}$	7.5×10^{-6}	4.34×10^{-6}

99.99%甲烷的标准不确定度为：

$$u = \sum_{i=1}^N u^2(x_i) = 0.0015\%$$

$k=2$ 时，扩展不确定度 $U=0.003\%$ 。

附录 E

热值示值误差测量结果的不确定度评定示例

E.1 概述

E.1.1 环境条件：

温度：（5～35）℃；相对湿度：≤85%。

E.1.2 计量标准：

甲烷中乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、二氧化碳、氮混合气体标准物质。

E.1.3 测量方法：

按照本规范规定的方法进行热值示值误差的校准。

E.2 测量模型及不确定度计算公式

E.2.1 测量模型

热值示值误差测量模型见公式（E.1）：

$$\Delta H_r = \frac{\bar{H} - H_s}{H_s} \times 100\% \quad (\text{E.1})$$

式中：

ΔH_r ——示值误差，%；

$\bar{H}$ ——7次热值测量值的算术平均值，MJ/m³；

H_s ——热值标准值，MJ/m³。

E.2.2 不确定度传播率

$\bar{H}$ 与 H_s 彼此不相关，可得出公式（E.2）：

$$u_c^2(\Delta H_r) = c_1^2 u^2(\bar{H}) + c_2^2 u^2(H_s) \quad (\text{E.2})$$

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial(\Delta H_r)}{\partial(\bar{H})} = \frac{1}{H_s}, \quad c_2 = \frac{\partial(\Delta H_r)}{\partial(H_s)} = -\frac{\bar{H}}{H_s^2}$$

E.2.3 不确定度计算公式

仪器示值误差测量不确定度主要来源于测量引入的不确定度和标准值引入的不确定度分量，因各输入量彼此不相关，不确定度可由公式（E.3）计算：

$$u(\Delta H_r) = \sqrt{\left(\frac{1}{H_s}\right)^2 \cdot u^2(\bar{H}) + \left(-\frac{\bar{H}}{H_s^2}\right)^2 \cdot u^2(H_s)} \quad (\text{E.3})$$

式中： $u(\Delta H_r)$ 、 $u(\bar{H})$ 、 $u(H_s)$ 分别为示值误差的不确定度、测量值引入的不确定度和标准值引入的不确定度。

E.3 标准不确定度分量的评定

E.3.1 测量值引入的不确定度分量

测量值引入的不确定度主要来源于有两方面：因重复测量引入的不确定度分量和因仪器分辨率引入的不确定度分量，由于在实际测量中，仪器分辨率引入的不确定度分量远小于因重复测量引入的不确定度分量，可忽略不计。因此，可认为因重复测量引入的不确定度就是测量值引入的不确定度。

在校准过程中，分别选择热值为 32.32 MJ/m³ 和 37.35 MJ/m³ 的气体标准物质，按照本规范规定的方法通入气体标准物质待示值稳定后，间隔时间 30 s，连续记录仪器示值 7 次，并按照公式（E.4）评估不确定度分量，测量数据及评估过程见表 E.1。

$$u(\bar{H}) = s / \sqrt{n} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i - \bar{H})^2}{n-1}} / \sqrt{n} \quad (\text{E.4})$$

表 E.1 测量值引入的不确定度分量评定表

标准值 (MJ/m ³)	测量值 (MJ/m ³)							平均值 (MJ/m ³)	示值误差 (%)	$u(\bar{H})$ (MJ/m ³)
32.32	32.36	32.38	32.40	32.39	32.46	32.42	32.47	32.41	0.28	0.016
37.35	37.48	37.43	37.51	37.45	37.47	37.49	37.52	37.48	0.34	0.013

E.3.2 标准值引入的不确定度分量

标准值引入的不确定度分量按照本标准附录 C 计算，3 种气体标准物质热值的标准不确定度分别为 0.017 MJ/m³ 和 0.028 MJ/m³。

E.3.3 标准不确定度合成

按公式 (E.3) 计算各校准点的标准不确定度，计算过程及结果见表 E.2.

表 E.2 标准不确定度计算

标准值 (MJ/m ³)	$1/H_s$ (m ³ /MJ)	$u(\overline{H})$ (MJ/m ³)	$-\overline{H}/H_s^2$ (m ³ /MJ)	$u(H_s)$ (MJ/m ³)	$u(\Delta H_r)$ (%)
32.32	0.031	0.016	0.031	0.017	0.072
37.35	0.027	0.013	0.027	0.028	0.082

E.3.4 扩展不确定度 U

取包含因子 $k=2$ ，示值误差校准结果的扩展不确定度为：

标准值 (MJ/m ³)	示值误差 (%)	U (%)
32.32	0.28	0.15
37.35	0.34	0.17

中华人民共和国
国家计量技术规范
热值仪校准规范

JJF XXXX—XXXX

国家市场监督管理总局发布