

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
Федеральное государственное унитарное предприятие
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ им. Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА
(ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА»)

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ГЦИ СИ ФГУП
«ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»

Н.И.Ханов

« 23 » мая 2011 г.

Калориметры бомбовые
модели 6200, 6400
МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 2414-0053-2011

Руководитель лаборатории калориметрии
ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»

 Е.Н.Корчагина

23 мая 2011 г.

Санкт-Петербург
2011

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика поверки распространяется на калориметры бомбовые модели 6200, 6400, у которых:

пределы допускаемой относительной погрешности составляют $\pm 0,2 \%$;
предел допускаемого относительного СКО составляет $0,1 \%$

и устанавливает методы их первичной поверки при ввозе в страну, после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Калориметры бомбовые модели 6200, 6400 предназначены для измерений удельной энергии сгорания твердых и жидких топлив, в том числе угля, кокса, сырой нефти, дизельного и реактивного топлива, мазута, керосина, бензина.

Межповерочный интервал – 1 год.

Методика поверки предназначена для применения в аналитических лабораториях энергетической, химической, угольной, нефтехимической, металлургической и других отраслей промышленности.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

2.1 В настоящей методике использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 8.667-2009 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания (калориметров сжигания)»;

ГОСТ 8.395-80 «ГСИ. Нормальные условия измерений при поверке. Общие требования»;

ГОСТ 949-73 Баллоны малого и среднего объема для газов на $P \leq 19,6$ МПа (200 кгс/см²).

Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия;

ГОСТ 5583-78 Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия;

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия;

ГОСТ 8505-80 Нефрас-С 50/170. Технические условия;

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия;

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия;

ГОСТ 15150-69 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды;

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия.

ГОСТ 24363-80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия;

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры;

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования;

ГОСТ 29251-91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования;

2.2 В настоящей методике использованы следующие обозначения:

Q_i - i -й результат измерения удельной энергии сгорания;

$\bar{Q}$ - среднее арифметическое значение результата измерений удельной энергии сгорания в серии из 6 измерений;

$Q_{\text{эт}}$ - эталонная (образцовая) мера удельной энергии сгорания - ГСО 5504-90 "Бензойная кислота К-3";

$\bar{C}$ - энергетический эквивалент калориметра;

S - среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности калориметра;

S_o - относительное среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности;

Δ - погрешность калориметра;

Δ_o - относительная погрешность калориметра;

N – число измерений.

3 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

3.1 Процедура поверки, отвечающая ГОСТ 8.667-2009 и изложенная в настоящей методике, заключается в проведении шести опытов сжигания эталонной меры удельной энергии сгорания ГСО 5504-90 "Бензойная кислота К-3", нахождении относительного среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности и относительной погрешности калориметра.

3.2 Процедура градуировки калориметра, заключающаяся в определении энергетического эквивалента, изложена в руководстве по эксплуатации на соответствующую модель калориметра.

4 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

4.1 При проведении поверки должны быть выполнены следующие операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Проведение операции при	
		первичной поверке	периодической поверке
Внешний осмотр	8.1	да	да
Определение удельной энергии сгорания эталонной меры	8.2	да	да
Определение метрологических характеристик калориметра	8.3	да	да

4.2. Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, дальнейшая поверка прекращается.

5 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

При проведении поверки должны быть применены средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2 - Средства поверки и их метрологические характеристики

Номер пункта настоящей методики	Средства поверки и их основные технические и (или) метрологические характеристики
8.2	Эталонная мера удельной энергии сгорания - ГСО 5504-90 "Бензойная кислота К-3": удельная энергия сгорания: (26454±5) кДж/кг (при взвешивании в воздухе) или (26434±5) кДж/кг (при приведении массы к вакууму); молярная доля основного компонента – не менее 99,99 %

8.2	Лабораторные (аналитические) весы с наибольшим пределом взвешивания (НПВ) 200 г; предел допускаемой погрешности взвешивания: 0,3 мг
8.2.1	Баллоны малого и среднего объема для газов на $P \leq 19,6$ МПа по ГОСТ 949
8.2	Приборы и оборудование в соответствии с технической документацией фирмы на соответствующую модель калориметра
8.2.3	Стеклоанная лабораторная посуда (приложение А)
8.2.3	Реактивы и материалы (приложение Б)

5.2 Средства измерений, входящие в комплект калориметра, подлежат поверке в сроки, указанные в документации.

5.3 Допускается применение других средств поверки, не приведенных в таблице 2, но обеспечивающих определение метрологических характеристик калориметра с требуемой точностью.

6 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

6.1 Калориметр поверяют на его рабочем месте.

6.1.1 При проведении поверки соблюдают нормальные условия в соответствии с требованиями ГОСТ 8.395:

- температура окружающего воздуха, $^{\circ}\text{C}$ от 15 до 25;
- относительная влажность окружающего воздуха $(60 \pm 20) \%$;
- напряжение питания переменного тока, В $220^{+10\%}_{-15\%}$;
- частота, Гц (50 ± 1) .

6.1.2 При проведении поверки отсутствуют:

внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работоспособность калориметра; вибрация, тряска, удары; приборы и установки, интенсивно излучающие тепло и создающие потоки воздуха.

6.1.3 Калориметр защищают от прямого воздействия солнечных лучей.

6.2 Перед проведением поверки выполняют следующие подготовительные работы:

высушивают бензойную кислоту в эксикаторе над свежеприготовленным фосфорным ангидридом в течение 24 ч. (возможна замена фосфорного ангидрида на осушители, близкие к нему по степени осушки: окись алюминия (Al_2O_3), окись бария (BaO), ангидрон ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$), окись кальция (CaO)). В этом случае время осушки должно быть увеличено в соответствии с поглотительной способностью осушителя);

промывают пресс-форму способом, изложенным в пп.7.7-7.9;

приготавливают при помощи пресса для каждой бомбы 6 брикетов бензойной кислоты каждый массой (1.00 ± 0.01) г и выдерживают в эксикаторе не менее трех суток до их использования;

подготавливают оборудование для работы с кислородом и монтируют (в случае необходимости) приспособление для наполнения бомбы кислородом;

подготавливают стеклянную посуду (см. приложение А);

подготавливают 0.1 моль/ дм^3 раствор гидроксида калия или гидроксида натрия и 1% - ный спиртовой раствор метилового красного индикатора;

монтируют приспособление для титрования, состоящее из склянки с нижним тубусом вместимостью 1000 см^3 и микробюретки вместимостью 5 см^3 ;

выполняют другие регламентные работы, предусмотренные в технической документации на калориметр.

7 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

7.1 При проведении поверки соблюдают следующие требования безопасности.

7.2 Калориметр заземляют.

7.3 При поверке используют кислород, полученный методом глубокого охлаждения атмосферного воздуха. Запрещается использовать кислород, полученный электролизом воды.

7.4 При работе с кислородом под давлением соблюдают "Правила установки и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением" и требования ГОСТ 949.

7.5 Кислородный редуктор высокого давления с манометрами должен иметь паспорт предприятия-изготовителя с отметкой годности в свидетельстве о приемке.

7.6 Калориметрические бомбы должны иметь документ, подтверждающий испытания их гидравлическим давлением 10,8 МПа (например, в соответствии с ПА 400.00 463-2008). Испытания дополнительно проводят в случае износа или повреждения резьбы на корпусе и крышке бомбы.

7.7 Бомбы после испытания под давлением 10,8 МПа или после случайного загрязнения их, а также перед началом работы с новыми бомбами, даже при отсутствии в них явных следов масла и жира, протирают, разбирают и промывают бензином (или ацетоном), этиловым спиртом и дистиллированной водой, затем просушивают.

7.8 Пресс-форма в разобранном виде, ключи, а также детали, находящиеся в соприкосновении с кислородом, обрабатывают способом, указанным в п.7.7.

7.9 При промывании бомб и пресс-форм бензином и этиловым спиртом обеспечивают приточно-вытяжную вентиляцию и соблюдают требования безопасности.

7.10 Запрещается наклоняться над калориметром в момент зажигания образца.

8 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

8.1 Внешний осмотр

8.1.1. При внешнем осмотре устанавливают:

отсутствие внешних повреждений, влияющих на работоспособность калориметра; комплектность и маркировку калориметра, отвечающую требованиям технической документации;

исправность органов управления, настройки и коррекции, отражающуюся на дисплее компьютера;

исправность системы заполнения калориметрических бомб кислородом.

8.1.2 Калориметры, забракованные при внешнем осмотре, дальнейшей поверке не подлежат.

8.2 Определение удельной энергии сгорания эталонной меры-ГСО 5504-90 "Бензойная кислота К-3"

8.2.1 В соответствии с Руководством по эксплуатации калориметра проводят по шесть сжиганий образца бензойной кислоты К-3 в каждой калориметрической бомбе, установив в «Меню» градуировочную характеристику калориметра – значение его энергетического эквивалента.

Энергетический эквивалент калориметра для каждой бомбы должен быть установлен заранее (до процедуры поверки) в соответствии с Руководством по эксплуатации.

8.2.2 В корпус бомбы перед каждым калориметрическим опытом наливают 1 см³ дистиллированной воды в модели 6200, в модели 6400 жидкость подается автоматически при промывке, что обеспечивает условия, при которых измеряется высшая энергия сгорания топлива, что отвечает стандартным бомбовым условиям сжигания.

8.2.3 Определение поправки на образование азотной кислоты проводят следующим образом:

после завершения калориметрического опыта открывают бомбу, смывают содержимое крышки, корпуса и тигля в стакан тонкой струйкой дистиллированной воды, при этом стараются использовать минимальное количество смывной воды, желательно менее 350 см³, в

калориметре модели 6400 промывка бомбы происходит автоматически, перед промывкой необходимо подготовить чистую промывочную емкость.

Добавляют 2 капли метилового красного индикатора и титруют 0,1 н раствором гидроксида. Измеряют объем раствора гидроксида, израсходованного на титрование.

8.2.4 Вносят с клавиатуры поправки на образование азотной кислоты и на значение теплоты сгорания хлопчатобумажной нити в соответствии с технической документацией на прибор для получения окончательного результата измерения удельной энергии сгорания бензойной кислоты.

8.3 Определение метрологических характеристик калориметра

8.3.1 Получают серию измерений удельной энергии сгорания: $Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5, Q_6$

Обработку результатов измерений проводят с использованием математического аппарата калориметра, который позволяет получить на дисплее прибора значение энергии сгорания бензойной кислоты.

Для информации: среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности, полученное в серии из шести измерений ($N=6$), рассчитывают по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Q_i - \bar{Q})^2}{N-1}}, \quad (1)$$

$$\text{где } \bar{Q} = \frac{\sum_{i=1}^N Q_i}{N} \quad (2)$$

Относительное среднее квадратическое отклонение (S_o), %, рассчитывают по формуле

$$S_o = \frac{S}{\bar{Q}} \times 100 \quad (3)$$

8.3.3 Находят абсолютное расхождение между результатами двух измерений в первой и во второй паре измерений:

$$|Q_1 - Q_2| \text{ и } |Q_3 - Q_4| \quad (4)$$

Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений в первой и во второй паре измерений не превышает предел повторяемости, который для случая двух измерений составляет $r = 2,8 S_{\text{нормированное}} = 74 \text{ кДж/кг}$, то в каждой паре в качестве окончательного результата рассчитывают среднее арифметическое значение результатов двух измерений:

$$\bar{Q}_1 = \frac{Q_1 + Q_2}{2} \text{ и } \bar{Q}_2 = \frac{Q_3 + Q_4}{2} \quad (5)$$

Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений в одной из пар измерений превышает предел повторяемости, равный 74 кДж/кг, то находят абсолютное расхождение между результатами двух измерений в третьей паре измерений и сравнивают с предельным значением 74 кДж/кг

$$|Q_5 - Q_6| \quad (6)$$

Если расхождение не превосходит предельное значение, то рассчитывают окончательный результат для третьей пары как среднее арифметическое значение

$$\bar{Q}_3 = \frac{Q_5 + Q_6}{2} \quad (7)$$

8.3.4 Погрешность калориметра рассчитывают для каждой из двух пар с приемлемыми результатами измерений по формуле

$$\Delta_i = \bar{Q}_i - Q_{\text{эт}}, \quad (8)$$

где $Q_{\text{эм}}$ - удельная энергия сгорания, равная 26454 кДж/кг при взвешивании навески бензойной кислоты в воздухе; $i=1,2$.

8.3.5 Относительную погрешность калориметра для двух пар с приемлемыми результатами рассчитывают по формуле

$$\Delta_{i,o} = \frac{\bar{Q}_i - Q_{\text{эм}}}{Q_{\text{эм}}} \times 100 \quad (9)$$

8.3.2 Оценка работы калориметра

Работу калориметра оценивают по его характеристикам, определяемым по формулам (3) и (9):

- относительное среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности (S_o) не должно превышать:

0,1 % - для модели 6200;

0,1 % - для модели 6400;

- относительная погрешность калориметра для двух пар не должна превышать:

±0,2 % - для модели 6200;

±0,2 % - для модели 6400.

При невыполнении хотя бы одного из этих условий для соответствующей модели калориметра (в конкретном режиме) выявляют и устраняют причины, влияющие на разброс показаний, и проводят новое измерение, которое включают в новую серию взамен подозрительного результата. Если повторная серия не дает удовлетворительного результата, то калориметр признают негодным к применению.

9 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

9.1 Если калориметр по результатам первичной поверки признан пригодным к применению, то в его паспорте делают отметку о первичной поверке и заверяют ее поверительным клеймом по ПР 50.2.007.

9.2 После установки калориметра на месте его эксплуатации проводят внеочередную поверку.

9.3 Калориметры не реже одного раза в год подвергают периодической поверке.

9.4 Результаты поверки заносят в протокол, форма которого приведена в приложении Г.

9.5 На калориметры, признанные годными при периодической поверке, выдают свидетельство о поверке в соответствии с ПР 50.2.006.

9.6 Если калориметр по результатам поверки признан негодным к применению, свидетельство о поверке аннулируют и выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с ПР 50.2.007.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Перечень стеклянной лабораторной посуды,
применяемой при поверке

Наименование	Объем, см ³	НД
Колба	1000	ГОСТ 25336
Стакан	250	То же
Эксикатор диаметром 190 мм	-	"
Микробюретка типа 1	5	ГОСТ 29251
Пипетки	1 и 10	ГОСТ 29227
Вставка для эксикатора диаметром 175 мм		ГОСТ 9147
Стаканчики	-	ГОСТ 25336

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Перечень реактивов и материалов,
применяемых при поверке

1. Кислород газообразный технический или медицинский по ГОСТ 5583.
2. Редуктор высокого давления для кислорода РК-70 по ГОСТ 15150 с манометрами по ГОСТ 2405.
3. Фосфорный ангидрид по ТУ 6-09-4173 или перхлорид магния безводный по ТУ 6-09-3880 или кальций хлористый по ТУ 6-09-4711.
4. Гидроксид (гидроокись) калия по ГОСТ 24363 или гидроксид (гидроокись) натрия по ГОСТ 4328.
5. Метиловый красный индикатор.
6. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
7. Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.
8. Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.
9. Бензин для промышленно-технических целей или нефрас по ГОСТ 8505.
10. Пресс-форма для брикетирования (в случае необходимости).

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Свойства веществ и материалов,
применяемых при поверке

1. Значение удельной энергии сгорания эталонной меры энергии сгорания - ГСО 5504-90 "Бензойная кислота К-3", взвешенной в воздухе, принято равным $q_1=26454$ кДж/кг.
2. Плотность бензойной кислоты $\rho_5=1320$ кг/м³.
3. Удельная энергия сгорания хлопчатобумажной нити – в соответствии с информацией фирмы-изготовителя на принадлежности к калориметру.
4. Удельная энергия образования и растворения азотной кислоты:
 $q=57,8$ кДж/моль= $0,92$ кДж/г, $M=63$ г.

Приложение Г

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ

Калориметр модели _____

Зав. N _____

Дата выпуска _____

Дата поверки _____

Условия поверки: температура окружающего воздуха _____ °С;

атмосферное давление _____ кПа;

относительная влажность _____ %.

Режим работы калориметра (указать).

Результаты поверки

1. Результаты внешнего осмотра _____

2. Результаты измерений удельной энергии сгорания эталонной меры - ГСО 5504-90
"Бензойная кислота К-3"

№ измерения	Результаты измерений удельной энергии сгорания, Q_i , кДж/кг, для калориметра с бомбой № ...	$Q_i - Q_{i+1}$, кДж/кг	$\bar{Q}_i$, кДж/кг	Относител. погрешность, $\Delta_{i,o}$, %
1				
2				
3				
4				
5				
6				
Среднее арифметич. значение шести измерений $\bar{Q}$, кДж/кг				
S_o , %				
Нормированные значения	S_o не более 0,1 %	$Q_i - Q_{i+1}$ не более 74 кДж/кг	-	$\Delta_{i,o}$ не более $\pm 0,2$ %

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(продолжение)

Метрологические характеристики калориметра:

1. Относительное среднее квадратическое отклонение случайной погрешности, %

$$S_o = \frac{S}{\bar{Q}} \times 100 = \text{_____} \%, \text{ где } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Q_i - \bar{Q})^2}{N-1}}$$

2. Относительная погрешность калориметра в двух парах:

$$\Delta_{1,o} = \frac{\bar{Q}_1 - Q_{эм}}{Q_{эм}} \times 100 = \text{_____} \% ,$$

$$\Delta_{2,o} = \frac{\bar{Q}_2 - Q_{эм}}{Q_{эм}} \times 100 = \text{_____} \%$$

3. Заключение: калориметр пригоден к применению, поскольку отвечает требованиям настоящей методики поверки:

Поверитель _____
Подпись

И.О.Фамилия

Дата "___" _____ 20___ г.

БИБЛИОГРАФИЯ

- [1] ПР 50.2.006-94 «ГСИ. Порядок проведения поверки средств измерений»;
- [2] ПР 50.2.007-2001 ГСИ. Поверительные клейма;
- [3] ТУ 6-09-3880 Перхлорид магния безводный;
- [4] ТУ 6-09-4173-85 Ангидрид фосфорный;
- [5] ТУ 6-09-4711 Кальций хлористый.
- [6] ПА 400.00 463-2008 Бомбы калориметрические. Программа и методика первичной и периодической аттестации