

氧弹热量计检定规程

JJG 672—2001

氧弹热量计检定规程

Verification Regulation of
The Bomb Calorimeter

JJG 672—2001

代替 JJG 672—1990

JJG 673—1990

本规程经国家质量监督检验检疫总局于2001年07月06日批准，并自2001年10月01日起施行。

归口单位：全国物理化学计量技术委员会

起草单位：国家标准物质研究中心

本规程委托全国物理化学计量技术委员会负责解释

本规程主要起草人：

俞秀慧（国家标准物质研究中心）

参加起草人：

孟凡敏（国家标准物质研究中心）

目 录

1 范围	1510
2 概述	1510
3 计量性能要求	1510
3.1 搅拌热	1510
3.2 热容量重复性	1510
3.3 热值误差	1510
3.4 平衡点稳定性	1510
4 通用技术要求	1510
4.1 热量计外观要求	1510
4.2 内、外筒外观要求	1510
4.3 氧弹要求	1510
4.4 测温系统要求	1511
5 计量器具控制	1511
5.1 检定条件	1511
5.2 检定项目和检定方法	1511
5.3 检定结果的处理	1514
5.4 检定周期	1514
附录 A 氧弹热量计检定记录	1514
附录 B 等温型热量计测量记录表	1515
附录 C 绝热型热量计测量记录表	1517

氧弹热量计检定规程

1 范围

本规程适用于等温型、绝热型、自动氧弹热量计（热容量范围为 1500~15000J/K）的首次检定、后续检定和使用中检验。

2 概述

氧弹热量计是用于测定固体、液体燃料热值的计量仪器。基本原理是：一定量的燃烧热标准物质苯甲酸在热量计的氧弹内燃烧，放出的热量使整个量热体系（包括内筒、内筒中的水或其他介质、氧弹、搅拌器、温度计等）由初态温度 T_A 升到末态温度 T_B ，然后将一定量的被测物质再与上述相同条件进行燃烧测定。由于使用的热量计相同，而且量热体系温度变化又一致，因而可以得到被测物质的热值。

氧弹热量计从量热原理可分为等温型氧弹热量计（简称等温热量计）和绝热型氧弹热量计（简称绝热热量计）。量热体系被充满水（或其他介质）的双层夹套（简称外筒）所包围，当样品在热量计的氧弹内燃烧使量热体系温度上升时，如果外筒温度保持不变，该类型热量计称为等温热量计，若外筒温度自动同步跟踪内筒温度，则称为绝热热量计。

自动氧弹热量计（以下简称自动热量计）操作较为简便，除了称量样品、装氧弹等外，其余实验过程均自动进行，该类型热量计的量热原理有等温型的，也有绝热型的。

3 计量性能要求

3.1 搅拌热

在规定条件下，热量计搅拌器连续搅拌 10min，量热体系温度升高不超过 0.01K。

3.2 热容量重复性

在规定条件下，用燃烧热标准物质苯甲酸检定热量计的热容量 5 次，按不同的平均热容量，其极差不大于表 1 的规定。

表 1 热容量检定技术指标 J/K

热容量	<1500	9000~11000	14000~15000
极差	9	40	60

3.3 热值误差

在规定条件下，测得热值与它的标准值之间的误差不超过 60J/g。

3.4 平衡点稳定性

绝热热量计初期温度达到平衡后，在 3min 内量热体系温度变化不大于 0.001K。

4 通用技术要求

4.1 热量计外观要求

4.1.1 铭牌应标明名称、型号、制造厂名、出厂编号、标志等。

4.1.2 控制面板上所有按键、开关均能正常工作，显示屏的各种信息显示清晰。

4.2 内、外筒外观要求

内筒表面应抛光，外筒内表面不得有划痕、起泡和脱皮等缺陷。

4.3 氧弹要求

氧弹内、外表面不得有任何划痕及损伤，弹盖和弹筒的螺旋部分不得有磨损、锈蚀等缺陷，在室温下应能承受 20MPa 的水压试验。

4.4 测温系统要求

精密量热温度计分辨率为 0.001K，也可采用配备 5 倍放大镜的贝克曼温度计，分度值为 0.01K，该温度计应有制造计量器具生产许可证的标记，并具有计量检定机构出具的检定证书。

5 计量器具控制

计量器具控制包括：首次检定、后续检定和使用中检验。

5.1 检定条件

5.1.1 检定用设备

5.1.1.1 分析天平：分度值为 0.1mg，天平及砝码均应具有计量检定机构出具的检定证书。

5.1.1.2 天平或台秤：称量 5kg，分度值不大于 1g。

5.1.1.3 氧气减压器：总压表量程为 0~25MPa，分压表量程为 0~6MPa，分度值分别为 1MPa 和 0.2MPa。

5.1.1.4 充氧系统（包括氧气减压器接头、导管等）：严禁与润滑油接触，若发现有油类污染，必须依次用汽油和酒精将油脂洗干净后才能充氧。

5.1.1.5 温度计：量程为 0~50℃，分度值为 0.1℃。

5.1.1.6 秒表：分度值为 0.01s。

5.1.1.7 滴定管：容量为 0~25mL，分度值为 0.1mL。

5.1.1.8 检定用标准物质和试剂材料

a) 燃烧热标准物质片剂苯甲酸（以下简称苯甲酸）：其质量分别为 0.7、1.0、1.3g。

注：应使用经国家计量行政部门批准并发布的燃烧热标准物质，并具有标准物质证书。

b) 氧气：纯度为 99.5% 以上。

c) 标准溶液：0.1mol/L NaOH（或 0.1mol/L KOH），用分析纯 NaOH（或 KOH）配制，并用标准物质邻苯二甲酸氢钾标定，准确至 0.01mol/L。

d) 酚酞指示剂：1g/L 乙醇溶液。

e) 点火丝：直径 0.10~0.15mm，可供选择用的丝材及其热值见表 2。

表 2 金属引燃丝材料及其热值

名称	铁丝	镍丝	康铜丝	铜丝	镍铬丝	纯棉线
热值	6699	3245	3140	2512	6000	17500

5.1.2 检定环境条件

5.1.2.1 环境温度：15~28℃，在一次检测过程中温度波动不能大于 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

5.1.2.2 环境湿度：<85% RH。

5.1.2.3 供电电源：(220 \pm 22) V、频率 (50 \pm 1) Hz，供电电路中无强电磁干扰源。

5.1.2.4 热量计应放在无热源辐射和空气对流的地方。

5.1.2.5 绝热热量计冷却水温至少比室温低 3℃。

5.2 检定项目和检定方法

5.2.1 首次检定、后续检定及使用中检验项目如表 3 所示。

表 3 热量计检定项目

检定项目	等温热容量计			绝热热量计			自动热量计		
	首次	后续	使用中	首次	后续	使用中	首次	后续	使用中
外观要求	+	+	+	+	+	+	+	+	+
搅拌热	+	-	-	-	-	-	-	-	-
热容量重复性	+	+	+	+	+	+	+	+	+
热值误差	+	+	+	+	+	+	+	+	+
平衡点稳定性	-	-	-	+	-	-	-	-	-

注：“+”为需要检定项目，“-”为不需要检定项目。

5.2.2 外观及常规检查

5.2.2.1 按 4.1、4.2、4.4 的要求，用目视方法进行检查。

5.2.2.2 按 4.3 的要求，检查氧弹，当充入氧气压力至 3MPa 后浸没在水中不能有任何泄漏。

5.2.3 等温热容量计的检定方法

5.2.3.1 搅拌热的检定

将热量计的内筒温度、外筒温度调到与室温相差不大于 0.1℃，开动搅拌器连续搅拌 10min，记录 10min 前后量热体系温度的变化。

5.2.3.2 热容量重复性的检定

a) 取约 1g 片剂苯甲酸，称准至 0.1mg，放入洁净的坩埚内，将坩埚安放在氧弹头电极架上；取一段金属引燃丝，称准至 0.1mg，将其两端分别缚紧在氧弹头的两个电极柱上，调整下垂的引燃丝，使它能与苯甲酸相接触。

b) 向氧弹筒内移入 10mL 蒸馏水（每次检定及测定移入蒸馏水量应相同），将氧弹头插入氧弹筒内，安装好后拧紧弹盖，然后与充氧系统相连，向弹内缓缓充入氧气，一般充氧时间不少于 15s（亦可按仪器说明书要求操作），使弹内压力达到 3.0MPa。如充氧不慎，弹内压力达到 3.3MPa 时，则应中断操作，更换苯甲酸后重新安装氧弹。

c) 调节外筒水温与室温相同，一般两者不得超过 1.5K，调节内筒水温，使主期终了时内筒温度出现明显下降（通常主期终了时内筒温度比外筒温度约高 1.5K 左右）。所取水量应使氧弹盖的顶面淹没在水面下 10~20mm（亦可按仪器说明书要求操作），将盛有蒸馏水的内筒置于天平上称准至 1g，每次检定实验所取水量应相同。

d) 按常规安装好氧弹和热量计后接通总电源，启动搅拌器，10min 后当热量计体系温度变率达到恒定时，开始初期温度的读数。每隔 30s 记录一次温度，读准至 0.001K，共读取 10 次，第 11 次读数同时接通点火开关，此时温度为主期初温 (t_0)。主期温度读数仍隔 30s 记录一次，当 30s 温升大于 0.5K 时，读准至 0.1K；当 30s 温升为 0.1~0.5K 时，读数准至 0.01K；当 30s 温升小于 0.1K 时，读准至 0.001K。当主期温度升至最大值后第一个开始下降的温度为主期末温 (t_n)，然后进行末期温度读数，每 30s 记录一次温度，共读 10 次。

e) 实验完成后，放尽弹内废气，用蒸馏水仔细洗涤弹头、电极支架、坩埚、弹筒内壁等。把洗液收集在 200mL 三角烧瓶中，置于电炉上加热，煮沸 1~2min，冷却后加 3~5 滴酚酞指示剂，用 0.1mol/L NaOH（或 0.1mol/L KOH）标准溶液进行滴定，记录消耗的标

准溶液体积，称量并记下燃烧后剩下的金属引燃丝质量，以作修正用（仪器说明书没要求，此项可以不做）。

注：如果发现在坩埚或弹筒内有积炭，实验作废。

f) 重复上述 4 次，共检测 5 次，按公式(1)计算热容量，并计算出平均热容量和极差。

$$E = \frac{mQ + m_1Q_1 + VQ_2}{H\Delta t} \quad (1)$$

式中：E——热量计热容量，J/K；

m——苯甲酸质量，g；

Q——苯甲酸标准热值，J/g；

m_1 ——引燃丝质量（引燃前后丝的质量差），g；

Q_1 ——引燃丝热值，J/g；

V——滴定消耗标准溶液的体积，mL；

Q_2 ——硝酸生成热滴定校正（0.1mol 的硝酸生成热为 5.9J）J/mL；

Δt ——修正后的量热体系温升，K；

H——贝克曼温度计的平均分度值（使用其他温度计时 $H=1$ ）。

$$\Delta t = [(t_n + h_n) - (t_0 + h_0)] + \Delta\theta \quad (2)$$

式中： t_0 和 t_n ——主期初温和末温，K；

h_0 和 h_n ——在 t_0 和 t_n 温度点的修正值，K；

$\Delta\theta$ ——量热体系与环境的热交换修正值，K。

$$\Delta\theta = \frac{V_n - V_0}{\theta_n - \theta_0} \left(\frac{t_0 + t_n}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} t_i - n\theta_n \right) + nV_n \quad (3)$$

式中： V_0 和 V_n ——初期和末期温度变化率，K/30s；

θ_0 和 θ_n ——初期和末期的平均温度，K；

n——主期读取温度的次数；

t_i ——主期按次序温度读数。

注：如果采用计算机程序控制，则上述测温、计算均是自动进行。

5.2.3.3 热值误差的检定

取约 0.7g 和 1.3g 苯甲酸片剂分别按 5.2.3.2 步骤进行操作，按公式（4）计算苯甲酸热值。

$$Q = \frac{\bar{E}H\Delta t - m_1Q_1 - VQ_2}{m} \quad (4)$$

式中， \bar{E} 为热量计平均热容量，J/K。

按公式（5）计算热值误差。

$$\Delta Q = \bar{Q} - Q_s \quad (5)$$

式中： ΔQ ——热值误差，J/g；

\bar{Q} ——测得苯甲酸的平均值，J/g；

Q_s ——苯甲酸的标准热值，J/g。

5.2.4 绝热热量计检定方法

5.2.4.1 平衡点稳定性的检定

绝热热量计初期温度达到平衡后,记录3min前后量热体系温度变化。

5.2.4.2 热容量重复性的检定

a) 称量苯甲酸和安装氧弹方法同5.2.3.2,调节内筒水温度比室温高1~3K,并称准至1g。

b) 接通热量计总电源,启动搅拌器、循环水泵及外筒跟踪用的加热开关,调节冷却水量及热量计面板上的平衡电位器,在10min左右,体系温度应达到平衡。

注:外筒加入含有 Na_2CO_3 的水溶液,使其最大跟踪电流为5A左右,热量计温度平衡调好后一般在以后实验中(环境变化小于3K)不需再转动面板上的平衡电位器。

c) 热量计达到平衡后,读取内筒温度(t_1)同时开始计时,隔3min读取内筒温度(t_2)同时点火,2次温度的平均值为初期平均温度(t_0);点火后12min读取内筒温度(t_3),隔3min后再读取内筒温度(t_4),后2次温度平均值为末期平均温度(t_n)。

注:初期与末期时间间隔也可按技术说明书规定。

d) 实验完成后氧弹操作同5.2.3.2e)。重复上述检测4次,按公式(6)计算热容量,并计算出平均热容量和极差。

$$E = \frac{mQ + m_1Q_1 + VQ_2}{H[(\bar{t}_n + h_n) - (\bar{t}_0 + h_0)]} \quad (6)$$

式中: \bar{t}_0 ——初期平均温度, K;

\bar{t}_n ——末期平均温度, K。

5.2.4.3 热值误差的检定

取约0.7g和1.3g苯甲酸片剂分别按5.2.4.2步骤进行操作。按公式(7)计算苯甲酸热值后取其平均值,并且与标准值相比较。

$$Q = \frac{\bar{E}H[(\bar{t}_n + h_n) - (\bar{t}_0 + h_0)] - m_1Q_1 - VQ_2}{m} \quad (7)$$

5.2.5 自动热量计检定方法

5.2.5.1 热容量重复性的检定

按上述方法称量苯甲酸和安装氧弹,然后按技术说明书规定选定热容量测量程序,向计算机输入必要的参数,实验结束后自动计算热容量,重复检测4次,计算出平均热容量和极差。

5.2.5.2 热值误差的检定

按技术说明书规定,选定热值测定程序,分别测定0.7g和1.3g苯甲酸热值,计算出平均热值,并与标准值相比较。

5.3 检定结果的处理

经检定符合本规程要求的热量计发给检定证书,不符合的发给检定结果通知书,并指出不合格项目。

5.4 检定周期

检定周期一般不得超过2年。

附录 A 氧弹热量计检定记录

原始记录号 _____

仪器名称 _____

型号 _____

设备编号 _____

出厂编号 _____

制造厂 _____

送检单位 _____

标准物质苯甲酸批号 _____

热值 (Q) _____ J/g

称样天平编号 _____

内筒加水质量 _____ g

环境温度 _____ $^{\circ}\text{C}$

环境湿度 _____ %

证书编号 _____

- 1 外观检查:
- 2 搅拌热检定:
- 3 热容量检定:

序号	苯甲酸质量/g	热容量/(J/K)	平均值/(J/K)	极差/(J/K)	结论
1					
2					
3					
4					
5					

- 4 热值误差检定:

序号	苯甲酸质量/g	测得热值/(J/g)	平均热值/(J/g)	与标准热值 误差/(J/g)	结论
1					
2					

检定日期 _____ 年 _____ 月 _____ 日 检定员 _____ 核验员 _____

附录 B 等温型热量计测量记录表

测量项目 _____ 热容量 (或热值) _____

原始记录号 _____

序号 _____

环境温度 _____ $^{\circ}\text{C}$

环境湿度 _____ %

标准物质苯甲酸热值 (Q) _____ J/g苯甲酸质量 (m) _____ g引燃丝热值 (Q_1) _____ J/g

引燃丝质量 _____ mg

标准溶液浓度相当于 (Q_2) _____ J/mL消耗标准溶液 (V) _____ mL

- 1 测温记录

序号	初期温度/K	主期温度/K	末期温度/K
1			
2			
3			
4			
5			

续表

序号	初期温度/K	主期温度/K	末期温度/K
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			
18			
19			
20			
21			
22			
23			

2 热交换修正值 $\Delta\theta$ 的计算

$$V_0 = \quad V_n =$$

$$\theta_0 = \quad \theta_n =$$

$$t_0 = \quad t_n =$$

$$n =$$

$$\sum_1^{n-1} t_i =$$

$$\Delta\theta = \frac{V_n - V_0}{\theta_n - \theta_0} \left(\frac{t_0 + t_n}{2} + \sum_1^{n-1} t_i - n\theta_n \right) + nV_n$$

$$=$$

3 量热体系温升 Δt 修正后的计算

$$h_0 = \quad h_n =$$

$$\Delta t = (t_n + h_n) - (t_0 + h_0) + \Delta\theta$$

$$=$$

4 热容量 E (或热值 Q) 的计算

$$E = \frac{mQ + m_1Q_1 + VQ_2}{H\Delta t}$$

$$=$$

$$Q = \frac{\bar{E} \cdot H\Delta t - m_1Q_1 - VQ_2}{m}$$

$$=$$

检定日期 _____ 年 _____ 月 _____ 日

检定员 _____ 核验员 _____

附录 C 绝热型热量计测量记录表

测量项目 _____ 热容量 (或热值) _____

原始记录号 _____

序号 _____

环境温度 _____ °C

环境湿度 _____ %

标准物质苯甲酸热值 (Q) _____ J/g

标准物质苯甲酸质量 (m) _____ g

引燃丝热值 (Q_1) _____ J/g

引燃丝质量 _____ mg

标准溶液浓度相当于 (Q_2) _____ J/mL

消耗标准溶液 (V) _____ mL

1 外观检查

2 平衡点稳定性检定

3 量热体系升温后 Δt 的计算

$$t_1 = \quad t_2 = \quad t_3 = \quad t_4 =$$

$$\bar{t}_0 = \frac{t_1 + t_2}{2} = \quad \bar{t}_n = \frac{t_3 + t_4}{2} =$$

$$h_0 = \quad h_n =$$

$$\Delta t = (\bar{t}_n + h_n) - (\bar{t}_0 + h_0) =$$

4 热容 E (或热值 Q) 的计算

$$E = \frac{mQ + m_1Q_1 + VQ_2}{H\Delta t} =$$

$$Q = \frac{\bar{E} \cdot H\Delta t - m_1Q_1 - VQ_2}{m} =$$

检定日期 _____ 年 _____ 月 _____ 日

检定员 _____ 核验员 _____