



中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 672—2001

氧 弹 热 量 计

Bomb Calorimeter

2001—07—06 发布

2001—10—01 实施

国家质量监督检验检疫总局 发布

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	(1)
2 概述	(1)
3 计量性能要求	(1)
3.1 搅拌热	(1)
3.2 热容量重复性	(1)
3.3 热值误差	(1)
3.4 平衡点稳定性	(1)
4 通用技术要求	(2)
4.1 热量计外观要求	(2)
4.2 内、外筒外观要求	(2)
4.3 氧弹要求	(2)
4.4 测温系统要求	(2)
5 计量器具控制	(2)
5.1 检定条件	(2)
5.2 检定项目和检定方法	(3)
5.3 检定结果的处理	(6)
5.4 检定周期	(6)
附录 A 氧弹热量计检定记录	(7)
附录 B 等温型热量计测量记录表	(8)
附录 C 绝热型热量计测量记录表	(10)

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 1 500 ~ 15 000 J/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、内筒中的水或其它介质、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（或其它介质）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 10 min，量热体系温度升高不超过 0.01 K。

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	<1 500	9 000~11 000	14 000~15 000
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 60 J/g。

3.4 平衡点稳定性

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

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 20 MPa 的水压试验。

4.4 测温系统要求

精密量热温度计分辨率为 0.001 K，也可采用配备 5 倍放大镜的贝克曼温度计，分度值为 0.01 K，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 0.1 mg，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 5 kg，分度值不大于 1 g。

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

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 0.01 s。

5.1.1.7 滴定管：容量为 0~25 mL，分度值为 0.1 mL。

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, 1.3 g。

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：0.1 mol/L NaOH（或 0.1 mol/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 0.01 mol/L。

- d) 酚酞指示剂：1 g/L 乙醇溶液。
- e) 点火丝：直径 0.10~0.15 mm，可供选择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 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 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 3 MPa 后浸没在水中不能有任何泄漏。

5.2.3 等温热量计的检定方法

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 10 min, 记录 10 min 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 1 g 片剂苯甲酸, 称准至 0.1 mg, 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 0.1 mg, 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 10 mL 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 15 s (亦可按仪器说明书要求操作), 使弹内压力达到 3.0 MPa。如充氧不慎, 弹内压力达到 3.3 MPa 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 1.5 K, 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 1.5 K 左右)。所取水量应使氧弹盖的顶面淹没在水面下 10~20 mm (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 1 g, 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, 10 min 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 30 s 记录一次温度, 读准至 0.001 K, 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 30 s 记录一次, 当 30 s 温升大于 0.5 K 时, 读准至 0.1 K; 当 30 s 温升为 0.1~0.5 K 时, 读数准至 0.01 K; 当 30 s 温升小于 0.1 K 时, 读准至 0.001 K。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 30 s 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 200 mL 三角烧瓶中, 置于电炉上加热, 煮沸 1~2 min, 冷却后加 3~5 滴酚酞指示剂, 用 0.1 mol/L NaOH (或 0.1 mol/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 (0.1 mol 的硝酸生成热为 5.9 J), 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 (使用其它温度计时 $H=1$)。

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

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/30 s;

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 0.7 g 和 1.3 g 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;

$\bar{Q}$ ——测得苯甲酸的平均热值, 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 3 min 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 1~3 K, 并称准至 1 g。

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 10 min 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 5 A 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 3 K) 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 3 min 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 12 min 读取内筒温度 (t_3), 隔 3 min 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 5.2.3.2 e)。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 0.7 g 和 1.3 g 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 0.7 g 和 1.3 g 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

仪器名称_____

设备编号_____

制造厂_____

标准物质苯甲酸批号_____

称样天平编号_____

环境温度_____℃

证书编号_____

原始记录号_____

型号_____

出厂编号_____

送检单位_____

热值 (Q) _____ J/g

内筒加水质量_____ g

环境湿度_____ %

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_____

2 热交换修正值 $\Delta\theta$ 的计算

$$V_0 =$$

$$V_n =$$

$$\theta_0 =$$

$$\theta_n =$$

$$t_0 =$$

$$t_n =$$

$$n =$$

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

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

$$=$$

3 量热体系温升 Δt 修正后的计算

$$h_0 =$$

$$h_n =$$

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

$$=$$

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

℃

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 (Q₁)

J/g

引燃丝质量

mg

标准溶液浓度相当于 (Q₂)

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 量热体系温升后 Δt 的计算

t₁ =

t₂ =

t₃ =

t₄ =

$\bar{t}_0 = \frac{t_1 + t_2}{2} =$

$\bar{t}_n = \frac{t_3 + t_4}{2} =$

h₀ =

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