Издание официальное

СССР Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров Союза ССР	ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ	ГОСТ 10062—62
	Газы горючие природные и попутные МЕТОД ВТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ СЖИГАНИЕМ В КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ БОМБЕ Natural and casinghead combustion gases. VTI method for the determination of combustion heat in calorimetric bomb	Группа Б19

Настоящий стандарт устанавливает метод определения теплоты сгорания (высшей и низшей) природных и попутных газов сжиганием в калориметрической бомбе.

Метод заключается в сжигании в калориметрической бомбе в сжатом кислороде определенного объема газа, обусловливаемого вместимостью данной бомбы, атмосферным давлением, температурой и остаточным давлением газа в бомбе и определении количества тепла, выделившегося при сгорании газа. Теплоту сгорания относят к объему сожженного газа и выражают в килоджоулях или килокалориях на кубический метр газа, приведенный к нормальной температуре 20° С и нормальному атмосферному давлению 760 *мм рт. ст.*

Определение теплоты сгорания смеси природных и попутных газов с искусственными (коксовый, газы и крекинга др.) по настоящему стандарту допускается при содержании природных или попутных газов в смеси не менее 70% и при низшей теплоте сгорания смеси не менее 6500 *ккал/м*^{3}.

Применение метода предусматривается в стандартах и технических условиях на природные и попутные газы.

А. ПОМЕЩЕНИЕ, АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Помещение

1. Определение теплоты сгорания должно производиться в отдельной комнате, обособленной от прочих лабораторных помещений, защищенной от прямого действия солнечных лучей (по возможности с окнами, выходящими на северную сторону), с малыми колебаниями температуры и влажности воздуха, с возможно высоким потолком, плотными двойными рамами в окнах и плотно закрывающейся дверью.

В комнате для определения теплоты сгорания не должно находиться разогретых муфелей, плиток, зажженных горелок и других

Внесен Всесоюзным теплотехническим институтом	Утвержден Комитетом стандартов, мер и измерительных приборов 4/IV 1962 г.	Срок введения 1/VIII 1962 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону. Перепечатка воспрещена

приборов и установок, интенсивно излучающих тепло и создающих сильные потоки воздуха.

Во время определения теплоты сгорания отопление и вентиляция в помещении не должны давать сильных воздушных течений.

2. Помещения для определения теплоты сгорания и установки газгольдера должны быть оборудованы водопроводом, стоком воды, вентиляцией и необходимыми противопожарными средствами.

Аппаратура

3. При определении теплоты сгорания применяется следующая аппаратура:

а) Калориметрическая установка (с принадлежностями к ней), состоящая из следующих частей.

Калориметрическая бомба, представляющая собой толстостенный стакан вместимостью около 300 *мл* с завинчивающейся на плотной резьбе крышкой, снабженной изолированным токоведущим штифтом и двумя вентилями, запирающими каналы, из которых один (заканчивающийся изнутри крышки трубкой) служит для наполнения бомбы кислородом, а другой — для выхода газов из бомбы.

Бомба должна изготовляться из нержавеющей кислотоупорной стали, а внутренняя арматура бомбы — из огнестойкого кислотоупорного и неокисляющегося металла (нержавеющая сталь, никель).

Герметичность соединения стакана бомбы с крышкой достигается при помощи свинцовой прокладки завинчиванием крышки двуплечим рычажным ключом.

Бомба должна иметь свидетельство об испытании ее гидравлическим давлением на 100 *кгс/см*^{2}. Испытание должно производиться не реже одного раза в год, а также в случае явного износа или повреждений резьбы на стакане бомбы или ее крышке, после ремонта этой резьбы и в случае замены изоляции среднего токоведущего штифта.

После испытания бомбы под давлением или при случайных загрязнениях ее, а также перед пуском в работу новой бомбы, даже при отсутствии на ней явных следов масла и жиров, необходимо тщательно вытереть бомбу и затем промыть все ее части и каналы последовательно бензином, спиртом и эфиром, удалив последний продувкой воздухом.

Калориметрическая бомба, используемая для определения теплоты сгорания газа, для других целей применяться не должна.

Бомбы, самоуплотняющиеся давлением при наполнении их кислородом, не должны применяться для определения теплоты сгорания газа.

Калориметрический сосуд цилиндрической формы из тонкого металлического листа, с прочным дном, тщательно отполированный. Высота сосуда не должна превышать высоты бомбы (вместе с вентилями) более чем на 15 *мм*. Рабочая вместимость сосуда без бомбы 2000—3000 *мл*.

Оболочка, представляющая собой хорошо отполированный закрытый двустенный, с двойным дном металлический кожух, защищающий калориметрический сосуд от воздушных потоков и колебаний температуры окружающей среды. Пространство между стенками кожуха может быть заполнено водой или воздухом.

На дне оболочки должна находиться теплоизолирующая (эбонитовая, стеклянная, деревянная или из пластмассы) подставка, на выступы которой ставят калориметрический сосуд.

Оболочка сверху должна закрываться теплоизолирующей (эбонитовой, деревянной или из пластмассы) крышкой, состоящей из двух полукругов, имеющих вырезы для стержня мешалки, термометра и токоведущих проводов; крышка должна закрывать оболочку во время опыта.

Оболочка может быть снабжена специальными приспособлениями для крепления термометра, лупы и мешалки.

Рекомендуется, чтобы оболочка была изотермической, что можно осуществить с помощью термостата типа ТС-15.

Мешалка, обеспечивающая полное и быстрое перемешивание воды в сосуде, но без образования брызг. Стержень мешалки должен иметь изоляционную (эбонитовую, деревянную или из пластмассы) перемычку, разделяющую ее на две части: одну — погружающуюся в воду калориметрического сосуда, другую — ведущую к движущему механизму.

Пропеллерная мешалка должна вращаться со скоростью около 400 *об/мин*, вертикально движущаяся кольцевая должна совершать 50—70 возвратно-поступательных движений в минуту.

Установление необходимой скорости движения мешалки производят или с помощью передаточного шкива или реостатом.

Электродвигатель мощностью 50—100 *вт*, приводящий в движение мешалку, и реостат, регулирующий ее движение, должны быть установлены возможно дальше от калориметра или отделены от него экраном.

Термометр для замера температуры калориметра специальный калориметрический или переменного ртутного наполнения с ценой деления шкалы 0,01 *град*.

Термометр должен быть проверен государственным поверочным учреждением через каждые полградуса; при этом поправки должны быть приведены с точностью $\pm 0{,}001$ *град*.

Электромеханический вибратор, служащий для устранения влияния капиллярных сил при перемещении ртути в термометре, обеспечивающий постукивание по термометру в течение 5 *сек*, повторяющееся каждые $^1/_2$ *мин*. При отсутствии такого вибратора для постукивания по термометру применяют палочку с надетой на конце резиновой трубкой.

Короткофокусная зрительная труба с 5—9-кратным увеличением и фокусным расстоянием 0,5—1,0 *м* или,

при отсутствии таковой, двойная лупа — для отсчета показаний термометра. Труба или лупа должна быть укреплена на особом штативе, по вертикальной штанге которого она должна свободно перемещаться, не изменяя строго горизонтального положения своей оптической оси. Крепление лупы на самом термометре не допускается.

Калориметрическая чашечка для сжигания бензойной кислоты (при установке фактической теплоемкости калориметра) из нержавеющей жароупорной стали или специальных сплавов, конусообразной формы следующих размеров (в *мм*):

верхний диаметр	27—28
нижний диаметр	19—20
высота	14—15
толщина стенок	0,5—1,0

Трансформатор для получения тока напряжения не более 12 *в* или другой источник получения тока указанного напряжения для зажигания навески бензойной кислоты или воспламенения газа внутри бомбы.

Для наблюдения за запалом в цепь, идущую от трансформатора к бомбе, включают сигнальную лампу или амперметр.

Во вторичную цепь трансформатора должен быть включен плавкий предохранитель на 10 *а*. Пульт управления, включающий указанные приборы, должен быть установлен на отдельном щитке, но не на калориметре.

Кислородный редуктор с одним манометром высокого давления и двумя манометрами низкого давления, а именно:

на 250—300 *кгс/см*^{2} (предельное давление) — для измерения давления в кислородном баллоне;

на 30—35 *кгс/см*^{2} (предельное давление 50—70 *кгс/см*^{2}) — для измерения давления в бомбе при наполнении ее кислородом для сжигания бензойной кислоты;

на 10—15 *кгс/см*^{2} (предельное давление 25—30 *кгс/см*^{2}) — для измерения давления в бомбе при наполнении ее кислородом для сжигания газа.

При отсутствии редуктора манометры низкого давления устанавливают на специальных подставках-колонках, имеющих предохранительный клапан, который должен быть отрегулирован в соответствии с требуемым давлением.

Трубки медные цельнотянутые кислородопроводные с внутренним диаметром 1—1,5 *мм*, с припаянными к ним ниппелями. Трубки служат для соединения бомбы через манометр с кислородным баллоном.

Манометры и соединительные кислородопроводные трубки должны испытываться гидравлическим давлением в соответствии с действующими инструкциями.

Редуктор, манометры, ниппеля и кислородопроводные трубки должны быть обезжирены. Необходимо также исключить возможность загрязнения их жиром в процессе работы.

В случае смазки каких-либо частей кислородопроводящей аппаратуры глицерином, последний должен применяться в соответствии с существующими правилами техники безопасности и такого качества, которое гарантирует безопасность работы установки.

Подставка и двуплечий рычажный ключ для завинчивания крышки бомбы.

Штатив с деревянным кольцом для крышки бомбы.

Гаечные ключи для контргаек вентилей бомбы, для ниппелей к манометру и бомбе; шпильки для вентилей бомбы; отвертки для резьбовых пробок крышки бомбы; раздвижной ключ для вентиля кислородного баллона; пинцет для укрепления запальной проволоки к электродам бомбы.

б) Весы аналитические с разновесом до 100 *г* и весы технические предельной нагрузки 5 *кг* по ГОСТ 11219—65, класса точности 2а.

Весы и разновесы должны проверяться в установленные сроки поверочной организацией.

в) Барометр для замера атмосферного давления.

г) Термометры ртутные на 50 и 100° С.

д) Секундомер.

е) Электрическая плитка.

ж) Склянки с тубусом по ГОСТ 10238—62, вместимостью 10—12 и 2—5 *л*.

з) Колбы для фильтрования под вакуумом по ГОСТ 6514—64, вместимостью 1—2 *л*.

и) Масляный или сильный водоструйный насос.

к) Посуда стеклянная лабораторная по ГОСТ 10394—63:

стаканы вместимостью 500—600 *мл*,

колбы вместимостью 500—1000 и 2000—3000 *мл*,

колбы конические вместимостью 250—500 *мл*.

л) Груша резиновая.

м) Меры вместимости стеклянные технические по ГОСТ 1770—64:

бюретка вместимостью 25—50 *мл*,

пипетка вместимостью 1 и 10 *мл*.

н) Противешки фарфоровые по размерам дна бомбы для осушающего реактива.

б) Зажимы винтовые и пружинные, пробки резиновые, трубки стеклянные и резиновые.

п) Пресс для брикетирования бензойной кислоты.

Реактивы и материалы

4. При определении теплоты сгорания применяются следующие реактивы и материалы.

а) Бензойная кислота — эталонное вещество, служащее для определения фактической теплоемкости калориметра, со свидетельством Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии им. Д. И. Менделеева. Удельная теплота ее сгорания равна 6320 *кал/г* (26460 *дж/г*).

Бензойная кислота должна храниться в стеклянной банке с притертой пробкой.

б) Натр едкий по ГОСТ 4328—66, «ч. д. а.», 0,1 н водный раствор.

в) Фенолфталеин по ГОСТ 5850—51,1%-ный спиртовой раствор.

г) Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—53.

д) Кальций хлористый, безводный.

е) Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026—66.

ж) Кислород по ГОСТ 5583—58, полученный методом глубокого охлаждения воздуха. Применение кислорода, полученного электролизом воды, не допускается. При работе со сжатым кислородом обязательно соблюдение действующих правил устройства, содержания и освидетельствования баллонов для сжатых, сжиженных и растворенных газов.

з) Проволока для запала железная, никелиновая, константановая или медная.

Проволока должна быть мягкой диаметром от 0,1 до 0,2 *мм*. Проволоку с помощью шаблона нарезают на отрезки равной длины (60—120 *мм*, в зависимости от устройства внутренней арматуры бомбы и системы запала); взвешивают на аналитических весах 10—15 отрезков совместно и вычисляют средний вес одного отрезка.

Удельную теплоту сгорания запальной проволоки принимают:

для железной проволоки	1600	*кал/г*	(6690	*дж/г*)
» никелиновой »	775	»	(3245	»)
» константановой »	750	»	(3140	»)
» медной »	600	»	(2510	»)

Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАКТИЧЕСКОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ (ВОДНОГО ЭКВИВАЛЕНТА) КАЛОРИМЕТРА

5. Фактической теплоемкостью (водным эквивалентом) калориметра называют количество тепла, необходимое для нагревания на 1 *град* калориметрической системы, состоящей из калориметрического сосуда, находящейся в нем воды, калориметрической бомбы с ее содержимым, мешалки и термометра.

6. Фактическую теплоемкость калориметра определяют путем сжигания в калориметрической бомбе навески эталонной бензойной кислоты и замера изменения температуры калориметрической системы в результате выделившегося при этом тепла.

Результаты измерения температуры выражают в единицах Международной практической температурной шкалы в градусах Цельсия (°С) для термометров постоянного ртутного наполнения или в делениях шкалы термометра переменного ртутного наполнения.

Фактическую теплоемкость выражают в *кал/град* или *дж/град*.

Единицы измерения должны соответствовать ГОСТ 8550—61. Внесистемная единица количества теплоты — калория — имеет следующее соотношение с джоулем: 1 *кал* = 4,1868 *дж*.

Определение фактической теплоемкости калориметра должно производиться не реже одного раза в три месяца в том же помещении и при условиях, в которых будет в дальнейшем проводиться определение теплоты сгорания газа.

Определение фактической теплоемкости калориметра производят заново каждый раз в случае изменения условий работы с калориметром (после замены или ремонта частей калориметрической установки, замены термометра, переноса калориметра на другое место, изменения температуры помещения более чем на 5° С и т. п.).

7. В предварительно взвешенный калориметрический сосуд берут с точностью до 1,0 *г* такое количество дистиллированной воды, чтобы калориметрическая бомба после установки ее на дне сосуда была погружена в воду до $^2/_3$ высоты контргаек вентилей.

Перед взвешиванием сосуда с водой вытирают насухо дно и стенки снаружи и внутри над уровнем воды.

Вес воды в калориметрическом сосуде при последующих определениях теплоты сгорания должен быть тот же самый, что и при определении фактической теплоемкости калориметра.

8. Навеску эталонной бензойной кислоты 1 $\pm$ 0,1 *г* помещают в матрицу пресса и спрессовывают в плотный брикет. Матрицу и вкладыши пресса предварительно вытирают сухим полотенцем.

Полученный брикет взвешивают с точностью до 0,0002 *г* в предварительно взвешенной чашечке для сжигания.

9. Запальную проволоку прикрепляют к внутренней арматуре бомбы, плотно присоединяя один конец ее к кислородопроводящей трубке, второй — к токоведущему штифту и вытягивают среднюю часть отрезка проволоки, не свертывая ее в петлю.

Чашечку с брикетом бензойной кислоты помещают в кольце токоведущего штифта. Вытянутая средняя часть укрепленного отрезка проволоки должна касаться брикета бензойной кислоты, находящегося в чашечке.

10. В стакан бомбы наливают с помощью пипетки 1 *мл* дистиллированной воды и осторожно переносят крышку с укрепленной в кольце чашечкой с навеской бензойной кислоты и приспособлением для запала.

Крышку завинчивают сначала рукой, а затем, укрепив стакан бомбы в подставке, двуплечим ключом-рычагом. Закрывают также оба вентиля у бомбы и устанавливают ее у редукционного вентиля

(или манометра с предохранительным клапаном, отрегулированным на 35 *кгс/см²*), обращая к последнему впускной вентиль бомбы.

Поворачивая вентиль у кислородного баллона, устанавливают небольшую струю кислорода, продувают несколько секунд кислородопроводящую трубку и, не уменьшая струи кислорода, подсоединяют ее к впускному вентилю бомбы. После этого осторожно открывают впускной вентиль (чтобы не вызывать разбрызгивания воды) и наполняют бомбу кислородом до давления 25—30 *кгс/см²*, не вытесняя из нее воздух.

Когда стрелка манометра остановится на требуемом делении, закрывают сначала впускной вентиль бомбы, затем вентиль баллона, отключают кислородоподводящую трубку от бомбы и закрывают резьбовыми пробками отверстия в крышке бомбы, ведущие к впускному и выпускному вентилям.

11. Калориметрический сосуд с водой ставят в оболочку калориметра на изоляционную подставку. Температура воды в сосуде перед установкой его в оболочку должна быть на 1,0—1,5° С ниже температуры воды или воздуха в оболочке.

Наименьшая разность температур воды в калориметрическом сосуде и воды (или воздуха) в оболочке предусматривается при использовании калориметров с большим значением фактической теплоемкости порядка 3000 *кал/град* (12600 *дж/град*), наибольшая разность — для калориметров с фактической теплоемкостью порядка 2000 *кал/град* (8400 *дж/град*).

12. Бомбу осторожно, не касаясь воды пальцами, погружают в калориметрический сосуд и проверяют ее герметичность. В случае выделения из бомбы пузырьков кислорода, бомбу вынимают из сосуда и добиваются герметичности, после чего снова наполняют ее кислородом и уточняют вес воды в сосуде.

Поместив бомбу в сосуд, присоединяют к клеммам провода, служащие для подводки тока низкого напряжения (не более 12 *в*), и устанавливают термометр и мешалку.

Затем проверяют правильность положения отдельных частей установки:

а) термометр и мешалка (при ее движении) не должны касаться друг друга, а также стенок бомбы и калориметрического сосуда;

б) середина ртутного резервуара термометра должна находиться на уровне половины высоты погруженной в воду части бомбы;

в) перемешивающие части мешалки не должны выступать из воды.

После проверки оболочку закрывают крышкой так, чтобы она не касалась термометра и мешалки, и включив электродвигатель, приводят в движение мешалку. Число движений мешалки во время испытания должно быть постоянным.

К испытанию приступают не менее чем через 10 *мин* после начала перемешивания воды в калориметрическом сосуде. В течение этого

времени выравнивается температура всех частей калориметрической системы и устанавливается равномерное повышение температуры.

13. Калориметрическое испытание разделяется на три периода:

а) н а ч а л ь н ы й — предшествующий сжиганию навески и служащий для учета теплообмена калориметрической системы (калориметрического сосуда, воды в нем, бомбы, погруженных в воду частей мешалки и термометра) с окружающей средой в условиях начальной температуры испытания;

б) г л а в н ы й — в течение которого происходит сгорание навески вещества, передача тепла калориметрической системе и выравнивание температуры всех ее частей;

в) к о н е ч н ы й — служащий для учета теплообмена калориметрической системы с окружающей средой в условиях конечной температуры испытания.

Записывают температуру воды в калориметрическом сосуде и делают пять отсчетов по шкале термометра, каждый через 1 *мин* (начальный период) с точностью до 0,001 *град*.

Тысячные доли градуса отсчитывают (с помощью лупы или коротокофокусной трубы) путем деления на глаз промежутка между двумя соседними делениями термометра на десять равных частей.

Для преодоления действия капиллярных сил, препятствующих равномерному перемещению мениска ртути, перед каждым отсчетом температуры (кроме отсчетов при быстром подъеме температуры в главном периоде) производят легкое постукивание по термометру в течение 5 *сек* с помощью вибратора или концом тонкой палочки, на которую надета резиновая трубка.

14. В момент последнего отсчета температуры калориметра в начальном периоде замыкают на 1—2 *сек* цепь электрического тока низкого напряжения, подсоединенную к клеммам бомбы. При этом вспыхивает сигнальная лампочка, показывая прекращение тока. Навеска бензойной кислоты сгорает, теплота сгорания навески и запала передается калориметру и начинается выравнивание температуры всех частей калориметра.

После замыкания электрического тока производят отсчеты температуры через каждые полминуты (главный период) со следующей точностью:

до 0,1° — при повышении температуры за полминуты более чем на 0,5°;

до 0,01° — при повышении температуры за полминуты от 0,1 до 0,5°;

до 0,001° — при повышении температуры за полминуты менее чем на 0,1°.

Моменты отсчетов определяют по секундомеру.

Первый отсчет температуры калориметра в главном периоде производят непосредственно через полминуты после последнего отсчета

в начальном периоде. Промежуток между этими отсчетами является первым промежутком главного периода.

Главный период считают законченным с наступлением равномерного изменения температуры воды в калориметрическом сосуде; полуминутные промежутки с равномерным изменением температуры относят к конечному периоду.

При затруднениях с определением конца главного периода полуминутные периоды, которые вызывают сомнение в равномерности изменения температуры, следует отнести к главному периоду, увеличив таким образом его продолжительность на 1—2 полминуты. Продолжительность главного периода при сжигании бензойной кислоты не должна превышать 7 *мин*.

15. За последним отсчетом главного периода непосредственно следует первый полуминутный промежуток конечного периода. Всего к конечному периоду относят 10 отсчетов температуры, следующих через полминуты и показывающих равномерное изменение температуры калориметрической системы, характеризующее теплообмен ее с окружающей средой в условиях конечного периода калориметрического опыта.

16. По окончании испытания выключают электродвигатель, приводящий в движение мешалку, снимают крышку калориметра, приподнимают термометр, вытирают его насухо и разъединяют провода с зажимами бомбы.

Бомбу вынимают, вытирают снаружи, устанавливают в подставке, вывинчивают резьбовые пробки, осторожно открывают выпускной вентиль и медленно, в течение 4—5 *мин*, выпускают газы; после этого отвинчивают сначала ключом, а затем рукой крышку бомбы и тщательно осматривают внутреннюю поверхность стакана и крышки, внутреннюю арматуру бомбы и воду в ней.

При наличии сажистого налета на внутренней поверхности или арматуре бомбы данное определение фактической теплоемкости считают недействительными повторяют его заново.

17. При отсутствии сажистого налета выливают воду из бомбы в чистый стакан, тщательно обмывают с помощью промывалки все внутренние части бомбы, в том числе и чашечку (снаружи и внутри) горячей дистиллированной водой, открывают впускной вентиль и промывают водой оба вентиля и трубку. Все промывные воды (150—200 *мл*) собирают в тот же стакан. Содержимое стакана — смыв бомбы — подвергают анализу.

Стакан бомбы и крышку вытирают изнутри чистым полотенцем и, не закрывая вентилей, оставляют до следующего опыта открытыми.

18. Стакан со смывом бомбы, содержащим в растворе азотную кислоту, образовавшуюся в условиях опыта, накрывают часовым стеклом, нагревают и кипятят в течение 5 *мин*, затем прибавляют две капли раствора фенолфталеина и титруют смыв 0,1 н раствором едкого натра до появления неисчезающего розового окрашивания.

19. Фактическую теплоемкость (водный эквивалент) калориметра (K) в *кал/град* (*дж/град*) вычисляют по формуле:

$$K = \frac{Q_1 G_1 + Q_2 G_2 + Q_3 V}{[(t_n + h_n) - (t_0 + h_0) + \Delta t] \cdot H},$$

где:

Q_1 — удельная теплота сгорания эталонной бензойной кислоты в *кал/г* (*дж/г*); принимается согласно свидетельству;

G_1 — навеска бензойной кислоты в *г*;

Q_2 — удельная теплота сгорания запальной проволоки в *кал/г* (*дж/г*); принимается по п. 4 настоящего стандарта;

G_2 — вес запальной проволоки, определенный по разности весов проволоки до и после опыта, в *г*;

Q_3 — теплота образования и растворения в воде азотной кислоты, эквивалентной 1 *мл* точно 0,1 н раствора едкого натра, равная 1,43 *кал/мл* (6 *дж/мл*);

V — объем точно 0,1 н раствора едкого натра, израсходованный на титрование смыва бомбы, в *мл*;

t_n — конечная температура главного периода в делениях шкалы термометра;

h_n — поправка на калибр термометра при температуре t_n в делениях шкалы термометра;

t_0 — начальная температура главного периода в делениях шкалы термометра;

h_0 — поправка на калибр термометра при температуре t_0 в делениях шкалы термометра;

Δt — поправка на теплообмен калориметра с окружающей средой в делениях шкалы термометра; определяется по п. 20 настоящего стандарта;

H — средняя цена деления шкалы термометра в *град* (при работе со специальными калориметрическими термометрами постоянного наполнения $H = 1$ и величины t_n, t_0, h_n, h_0 и Δt выражаются в °С).

20. Поправку на теплообмен калориметра с окружающей средой (Δt) в делениях шкалы вычисляют по формуле:

$$\Delta t = \frac{v_1 + v_2}{2} \cdot m + v_2 r,$$

где:

v_1 — среднее изменение температуры за полуминутный промежуток в начальном периоде;

v_2 — среднее изменение температуры за полуминутный промежуток в конечном периоде;

m — число полуминутных промежутков главного периода с быстрым подъемом температуры — 0,3 *град* и более (к нему всегда относят первый промежуток, независимо от величины подъема температуры за этот промежуток).

Число m устанавливается по следующему правилу Ануфриева:

Величина критерия $a = \frac{t_a - t_0}{t_n - t_0}$		Число m
До 0,50		9
От 0,50	до 0,64	8
» 0,64	» 0,73	7
» 0,73	» 0,82	6
» 0,82	» 0,91	5
» 0,91	» 0,95	4
Более 0,95		3

где:

t_a — температура по истечении 2 *мин* главного периода;

t_0 — начальная температура главного периода (она же конечная температура начального периода);

t_n — конечная температура главного периода.

r — число полуминутных промежутков главного периода с медленным подъемом температуры (если общее число промежутков главного периода составляет n, то $r = n - m$).

21. Фактическую теплоемкость калориметра (K) вычисляют как среднее арифметическое результатов пяти определений. Среднее отклонение отдельных определений фактической теплоемкости (ΔK) от среднего арифметического не должно превышать ± 5 *кал/град* (21 *дж/град*).

Среднее отклонение (ΔK) вычисляют по формуле:

$$\Delta K = \frac{1}{5}[(K - K_1) + (K - K_2) + (K - K_3) + (K - K_4) + (K - K_5)],$$

где K — среднее арифметическое пяти определений фактической теплоемкости;

K_1, K_2, K_3, K_4 и K_5 — значения отдельных определений фактической теплоемкости.

Если отклонение ΔK превышает указанное выше значение, цикл определений повторяют при более тщательном соблюдении всех условий, предусмотренных настоящим стандартом.

Если при втором цикле определений отклонение ΔK не превышает указанное выше значение, то фактическую теплоемкость вычисляют по результатам, полученным во втором цикле. Если и при втором цикле снова будет получено отклонение ΔK, превышающее указанное выше значение, калориметр признается негодным к употреблению.

Примечание. Ввиду того, что при определении теплоты сгорания газа не вводят в бомбу воду и не применяют калориметрическую чашечку, полученное значение фактической теплоемкости калориметра уменьшают:

а) на 1 *кал/град* — за счет отсутствия воды.

б) на 1 *кал/град* — за счет отсутствия чашечки из нержавеющей стали.

При применении чашечки из другого материала, следует умножить вес чашечки на теплоемкость этого материала и полученную величину вычесть из значения фактической теплоемкости.

В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВМЕСТИМОСТИ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ БОМБЫ

22. Вместимость калориметрической бомбы определяют путем заполнения ее водой и взвешивания бомбы до и после заполнения.

Определение вместимости бомбы должно производиться не реже одного раза в 6 месяцев и каждый раз после замены или ремонта деталей бомбы.

23. Перед определением вместимости бомбы берут 2—3 *л* свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воды и оставляют ее в закрытом сосуде до следующего дня для принятия ею температуры окружающей среды.

24. Для испытания калориметрической бомбы на герметичность наполняют ее кислородом до давления 20—25 *кгс/см*^{2} и опускают в сосуд с водой до полного покрытия контргаек вентилей. В случае выделения пузырьков газа из-под крышки, из отверстий вентилей или у основания среднего контакта причины утечки должны быть устранены.

25. Для проверки плотности сальников у вентилей закрывают бомбу, устанавливают в подставке и присоединяют ее через манометр к кислородному баллону. На крышку бомбы у основания вентилей и на вершину соответствующих контргаек наливают несколько капель мыльной воды.

Затем открывают сначала один из вентилей, наполняют бомбу кислородом до давления 20—25 *кгс/см*^{2} и наблюдают, не выходят ли пузырьки газа через слой воды у открытого вентиля. Таким же путем проверяют и второй вентиль. В случае утечки газа сальники у вентилей должны быть уплотнены или заменены новыми.

26. Внутреннюю поверхность бомбы и крышки очищают, промывая их сначала подкисленной, потом щелочной, а затем горячей дистиллированной водой и хорошо просушивают бомбу и крышку. Отверстия вентилей тщательно протирают фильтровальной бумагой. Для полноты просушки помещают на дно бомбы противешок с безводным хлористым кальцием и оставляют бомбу на 1 *ч* с полуоткрытыми вентилями и полузавинченной крышкой.

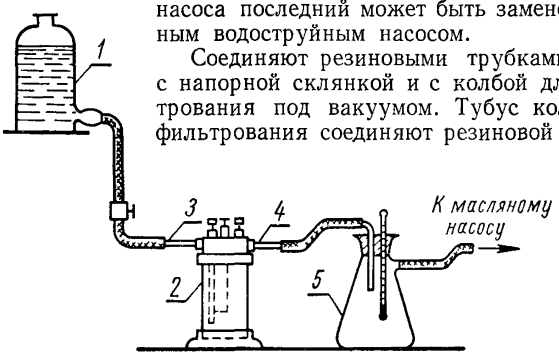
27. Прикрепляют запальную проволоку к электродам бомбы внатяжку, не применяя в данном случае чашечки. Завинчивают крышку бомбы сначала вручную, а затем ключом и взвешивают бомбу с точностью до 0,01 *г* (без резьбовых пробок, закрывающих отверстия вентилей, и без клемм запала).

28. Для определения вместимости калориметрической бомбы собирают систему приборов по схеме, указанной на черт. 1.

Напорную склянку (склянку с тубусом) *1* вместимостью 2—5 *л* помещают на высоте 0,75—1,0 *м* над уровнем стола. Калориметрическую бомбу *2*, подготовленную и взвешенную, устанавливают в подставке, обращая впускной вентиль бомбы с длинной продувочной трубкой в сторону склянки с тубусом и привинчивают к обоим

отверстиям вентилей металлические трубки с ниппелями *3* и *4*, обязательно снабжая их фибровыми прокладками для обеспечения герметичности.

Колбу для фильтрования под вакуумом *5* вместимостью 1—2 *л* закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями, в которые вставляют: изогнутую толстостенную стеклянную трубку и термометр на 50° С; конец трубки должен быть опущен несколько ниже тубуса колбы. Тубус колбы для фильтрования под вакуумом обращают в сторону масляного вакуумного насоса. В случае отсутствия масляного насоса последний может быть заменен сильным водоструйным насосом.



Черт. 1

Соединяют резиновыми трубками бомбу с напорной склянкой и с колбой для фильтрования под вакуумом. Тубус колбы для фильтрования соединяют резиновой трубкой с вакуумным насосом. На соединительной трубке, ведущей от напорной склянки к бомбе, устанавливают винтовой зажим.

29. Закрывают оба вентиля бомбы и зажим на соединительной трубке, идущей от напорной склянки. Напорную склянку наполняют приготовленной прокипяченной и охлажденной водой.

Открывают выпускной вентиль бомбы на 3—4 поворота, включают вакуумный насос и начинают отсос воздуха из бомбы. Через 10 *мин*, не выключая насоса, открывают на 3—4 поворота впускной вентиль бомбы и зажим на соединительной трубке. При этом вода из напорной склянки начинает поступать в бомбу, а затем вместе с пузырьками воздуха в колбу для фильтрования.

Не прекращая отсоса воздуха, поворачивают бомбу несколько раз в наклонное положение в разных направлениях, чтобы предотвратить задержку отдельных пузырьков воздуха в шероховатых местах и углублениях.

После установления сплошной струи воды (без пузырьков воздуха) отсос воздуха продолжают еще 10 *мин*.

После этого закрывают у бомбы сначала выпускной вентиль, затем впускной и зажим на соединительной трубке и отключают вакуумный насос.

30. Записав температуру воды в колбе для фильтрования, бомбу разъединяют с системой приборов, тщательно вытирают бомбу и отверстия вентилей и взвешивают бомбу с точностью до 0,01 *г*.

Из веса бомбы с водой вычитают вес пустой бомбы и получают вес воды в бомбе.

Определение вместимости бомбы повторяют несколько раз.

31. Вместимость калориметрической бомбы в *л* ($V_б$) вычисляют по формуле:

$$V_б = \frac{G_б \cdot K_t}{1000},$$

где:

$G_б$ — вес воды в бомбе в *г*;

K_t — коэффициенты для перевода веса воды в объем при температуре опыта; коэффициент K_t приведен ниже:

Температура воды в °С	Коэффициент K_t
14	1,0018
15	1,0019
16	1,0021
17	1,0023
18	1,0024
19	1,0026
20	1,0028
21	1,0030
22	1,0033
23	1,0035
24	1,0037
25	1,0040

32. Вместимость калориметрической бомбы вычисляют как среднее арифметическое результатов пяти определений, расхождение между наибольшим и наименьшим значениями которых не должно превышать 0,5 *мл*.

33. Калориметрическую бомбу, предназначенную для работы с газом, оставляют всегда с осушающим реактивом на дне стакана и полузавинченными вентилями и крышкой бомбы.

Г. ПРОДУВКА И ЗАПОЛНЕНИЕ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ БОМБЫ ИСПЫТУЕМЫМ ГАЗОМ

34. Продувка и заполнение калориметрической бомбы газом может осуществляться из любого источника газа при отсутствии в нем высокого давления (газопровод, газгольдер для хранения средней пробы газа и др.). Газопровод и газгольдер должны быть оборудованы двумя кранами, один из которых служит для продувки газозаборной линии в атмосферу (в свечу), а другой — для отбора газа для испытания.

При отсутствии подводки газа в помещение лаборатории или при получении газа в баллонах под высоким давлением пробу газа отбирают в металлическую газовую пипетку для последующего вытеснения газа из нее посредством напорной склянки.

35. Металлическая газовая пипетка вместимостью 10—12 *л* изготовляется из устойчивого к окислению металла по типу стеклянных газовых пипеток и снабжается с обоих концов трехходовыми серповидными или одноходовыми кранами.

Напорной склянкой служит склянка с тубусом вместимостью 10—12 *л*. В тубус плотно вставляют резиновую пробку с отрезком стеклянной трубки внутри, на внешний конец которой надевают резиновую трубку длиной около 1 *м* с винтовым зажимом. Склянку наполняют или 22%-ным раствором хлористого натрия (поваренной соли), или водой, насыщенной газом (что достигается пропуском через нее 40—50 *л* газа).

36. Для набора газа в газовую пипетку последнюю устанавливают в подставке в стоячем положении, соединяют резиновой трубкой нижний кран пипетки с краном водопровода и заполняют пипетку водой. По заполнении пипетки закрывают оба крана и разъединяют ее с водопроводом.

Оставляя заполненную водой пипетку в подставке в стоячем положении, соединяют ее верхний кран резиновой трубкой со штуцером, ведущим от газопровода или газгольдера, и поворачивая трехходовой или серповидный кран на атмосферу, продувают соединительную трубку газом. Газопровод должен быть предварительно продут в атмосферу (в свечу).

Установив небольшую струю газа, поворачивают верхний кран на сообщение с пипеткой, открывают нижний кран пипетки и заполняют ее газом, постепенно сливая воду из пипетки небольшой струей.

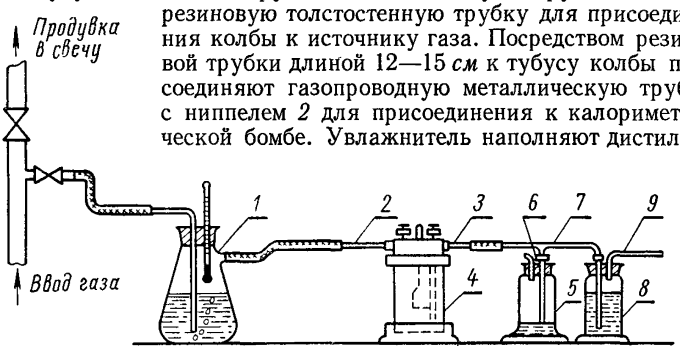
При наличии у пипетки одноходовых кранов соединительную трубку, ведущую от газопровода или газгольдера, продувают непосредственно на воздух, а затем, установив небольшую струю газа, присоединяют трубку к верхнему крану пипетки, капилляр которого предварительно заполняют водой для удаления воздуха. После этого открывают нижний кран пипетки.

Когда вся вода будет удалена, продувают пипетку газом еще в течение 3—5 *мин*, после чего закрывают нижний кран. Не прекращают подачу газа еще в течение 2—3 *мин*, чтобы создать некоторое давление газа в пипетке и этим предохранить от подсоса воздуха в нее извне. Затем закрывают верхний кран пипетки и разъединяют ее с источником газа.

37. Для продувки и заполнения бомбы газом собирают установку (черт. 2), состоящую из увлажнителя газа *1*, представляющего собой колбу для фильтрования под вакуумом вместимостью 1—2 *л*, калориметрической бомбы *4*, контрольной склянки *5* (вместимостью 100—

150 *мл*), служащей для уравновешивания давления газа в калориметрической бомбе при ее заполнении, и счетчика пузырьков газа *8*.

Перед сборкой установки к горлу колбы (увлажнителя) *1* подбирают резиновую пробку с двумя отверстиями; в одно отверстие вставляют изогнутую толстостенную стеклянную трубку с внутренним диаметром 5—6 *мм*, доходящую до дна колбы, а в другое — термометр на 50° С, ртутный резервуар которого должен находиться на высоте тубуса колбы. На наружный конец изогнутой трубки надевают резиновую толстостенную трубку для присоединения колбы к источнику газа. Посредством резиновой трубки длиной 12—15 *см* к тубусу колбы присоединяют газопроводную металлическую трубку с ниппелем *2* для присоединения к калориметрической бомбе. Увлажнитель наполняют дистилли-



Черт. 2

рованной водой в таком количестве, чтобы слой воды был не менее 75 *мм*.

Контрольную склянку закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями: в одно отверстие вставляют стеклянную капиллярную трубку с внутренним диаметром 1,5—2,0 *мм*, не доходящую до дна склянки на 20—25 *мм*, в другое — короткую стеклянную трубку для сообщения склянки с воздухом. Контрольную склянку заполняют водой настолько, чтобы конец капиллярной трубки был опущен в воду не более чем на 1,0—1,5 *мм*, т. е. едва касался воды.

Счетчик пузырьков газа закрывают также резиновой пробкой с двумя отверстиями; в одно отверстие вставляют стеклянную прямую трубку, доходящую до дна сосуда, в другое — изогнутую короткую трубку, наружный конец которой оттянут в капилляр *9*. Счетчик пузырьков наполняют водой на $^2/_3$ его объема.

Контрольную склянку и счетчик пузырьков соединяют поверху отрезком стеклянной капиллярной трубки *7*, загнутой на конце и имеющей один отросток, снабженный простым краном *6* (может быть использована часть гребенки газоанализатора). Отросток с краном присоединяют к капиллярной трубке контрольной склянки, а загнутый конец соединительной капиллярной трубки — к прямой трубке счетчика пузырьков. На противоположный конец капилляр-

ной трубки надевают резиновую трубку длиной 12—15 *см*, снабженную газопроводной трубкой с ниппелем *3* для последующего присоединения к калориметрической бомбе.

Продувка и заполнение калориметрической бомбы газом из газопровода

38. Открывают кран газопровода, ведущий в атмосферу (в свечу), и продувают газопровод в течение 20—30 *мин*.

39. К электродам калориметрической бомбы прикрепляют запальную проволоку внатяжку и, не наливая на дно стакана воды и не применяя калориметрической чашечки, завинчивают крышку бомбы сначала от руки, а затем, установив в подставке, двуплечим рычажным ключом.

Примечание. Перед каждым наполнением бомбы газом производят проверку ее на герметичность по п. 24 настоящего стандарта. После проверки кислород выпускают из бомбы, и не открывая крышки, включают ее в систему приборов.

40. К калориметрической бомбе (черт. 2) присоединяют с одной стороны увлажнитель, а с другой — контрольную склянку и счетчик пузырьков, проверив наличие фибровых прокладок у ниппелей.

41. Вентили обоих отверстий у бомбы открывают на один-два поворота и закрывают кран, ведущий в контрольную склянку.

С помощью резиновой трубки соединяют штуцер у крана газопровода, ведущего газ в помещение лаборатории, с увлажнителем газа.

Затем, прикрывая на несколько поворотов продувочный кран газопровода и слегка приоткрывая кран, ведущий газ в лабораторию, устанавливают скорость поступления газа через увлажнитель таким образом, чтобы можно было сосчитать пузырьки газа при прохождении их через воду (130—150 *мл/мин*).

При продувке наблюдают, чтобы скорость прохождения газа через увлажнитель и счетчик пузырьков была примерно одинакова. Если через счетчик пузырьков газ проходит заметно медленнее, чем через увлажнитель, следует проверить герметичность в местах соединений резиновыми трубками, а также герметичность самих трубок и прокладок у ниппелей.

Поджигать газ на выходе из продувочной установки не допускается. Следует отводить газ с помощью резиновой трубки в тягу или на воздух и не допускать зажигания огня в помещении во время продувки бомбы газом.

При заборе газа из газопровода продувку бомбы ведут по времени, считая, что для полноты удаления воздуха из нее достаточно 1 *ч*.

42. Не прекращая продувки газа, проверяют вентили у бомбы, устанавливая их в такое положение, чтобы они могли быть закрыты одним поворотом ключа (или шпильки). После этого открывают стек-

лянный кран у контрольной склянки, переключая, таким образом, ток газа со счетчика пузырьков на контрольную склянку, и продувают газ еще в течение 3—5 *мин*.

43. Подачу газа в бомбу прекращают, плотно закрывая сначала впускной вентиль бомбы, а затем вентиль газопровода, ведущий газ в лабораторию. Держа наготове ключ у второго вентиля, наблюдают за выделением пузырьков газа в контрольной склянке. В случае избыточного давления газа в бомбе, по сравнению с атмосферным, пузырьки газа будут выходить из бомбы через капиллярную трубку.

Выждав 1—2 *сек* (до прекращения выделения пузырьков газа), закрывают выпускной вентиль бомбы. Подтянув затем (для проверки) оба вентиля до отказа, замечают температуру газа ($t_г$) по термометру в увлажнителе и атмосферное давление (P) по барометру и разъединяют бомбу с системой приборов.

Примечание. При отборе средней пробы газа в газгольдер продувку и заполнение бомбы газом ведут или непосредственно из газгольдера (подобно продувке из газопровода, как описано выше) или отбирают сначала пробу из газгольдера в металлическую пипетку для последующей продувки и заполнения бомбы газом из пипетки, как описано ниже.

Продувка и заполнение калориметрической бомбы газом из пипетки

44. Металлическую газовую пипетку устанавливают в подставке в стоячем положении, соединяют резиновой трубкой нижний кран пипетки с напорной склянкой, установленной на высоте около 1 *м* над уровнем стола. Трехходовой или серповидный кран пипетки открывают на атмосферу и, ослабив зажим на соединительной трубке, спускают часть воды из напорной склянки для удаления из резиновой трубки воздуха. Когда струя воды станет сплошной (без пузырьков), поворачивают кран на соединение трубки с пипеткой.

При наличии у пипетки одноходовых кранов капилляр нижнего крана заполняют водой для удаления воздуха, затем удаляют воздух из резиновой трубки, спуская часть воды из напорной склянки, и когда струя воды станет сплошной (без пузырьков), присоединяют трубку к нижнему крану пипетки.

Верхний кран пипетки соединяют с увлажнителем, а последний — с бомбой, которую в свою очередь соединяют с контрольной склянкой и счетчиком пузырьков. Бомбу предварительно подготовляют, как указано в п. 39 настоящего стандарта.

Затем открывают верхний кран пипетки и начинают продувку бомбы газом из пипетки, как указано в п. 41. Продолжительность продувки в данном случае устанавливается не по времени, а по количеству пропущенного газа. Для полноты продувки берется 14—15-кратный объем бомбы, т. е. считая объем бомбы примерно 300 *мл*, берется 4,0—4,5 *л* газа.

Заполнение бомбы газом проводят в соответствии с пп. 42 и 43 настоящего стандарта.

Д. ЗАРЯДКА КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ БОМБЫ КИСЛОРОДОМ

45. Бомбу, заполненную газом, с плотно закрытыми вентилями переносят к кислородному баллону и устанавливают в подставке.

46. Редукционный вентиль с манометром низкого давления на 10—15 *кгс/см*^{2} (предельное давление 25—30 *кгс/см*^{2}) устанавливают на кислородном баллоне, проверяют положение регулировочного винта на редукторе (винт должен быть ослаблен), открывают вентиль у кислородного баллона и по манометру высокого давления определяют давление кислорода в баллоне.

Затем, установив с помощью регулировочного винта редуктор на требуемое давление 6—8 *кгс/см*^{2} (наблюдая за показаниями манометра низкого давления), продувают сначала кислородопроводящую трубку, после чего, не прекращая тока кислорода, присоединяют ее к бомбе.

47. Затем открывают вентиль у бомбы. Стрелка на манометре низкого давления сначала падает, а затем, по мере заполнения бомбы кислородом, поднимается. Когда стрелка покажет требуемое давление, а именно: при анализе природных газов метанового характера 6—7 *кгс/см*^{2}, при анализе газов, содержащих высшие гомологи метана, 7—8 *кгс/см*^{2}, закрывают сначала вентиль у бомбы, затем вентиль у кислородного баллона и разъединяют бомбу с редуктором.

Примечание. Если при сжигании испытуемого газа получается сильный хлопок с резким повышением температуры, анализ повторяют, увеличив давление кислорода в калориметрической бомбе еще на 1—2 *кгс/см*^{2}.

Е. ПРОВЕДЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ГАЗА ПО БОМБЕ

48. Подготовку калориметра к определению проводят в соответствии с п. 7, а калориметрический опыт — в соответствии с пп. 12—17 настоящего стандарта со следующими изменениями:

а) температура воды в калориметрическом сосуде должна быть на 0,3—0,5° С ниже температуры воды или воздуха в оболочке калориметра;

б) калориметрическая бомба должна быть проверена на герметичность перед продувкой ее газом (по п. 24 настоящего стандарта);

в) по окончании определения делают смыв бомбы, как указано в п. 17 настоящего стандарта, после чего бомбу и крышку хорошо протирают чистым сухим полотенцем, отверстия вентилей просушивают фильтровальной бумагой, продувают кислородом и оставляют бомбу с осушающим реактивом, с полузавинченными вентилями и крышкой на время подготовки к следующему определению.

49. Теплоту сгорания сухого газа по бомбе ($Q_б^c$) в *ккал/м*^{3} вычисляют по формуле:

$$Q_б^c = \frac{K\,[(t_n + h_n) - (t_0 + h_0) + \Delta t]\cdot H - Q_2 G_2}{V_б F},$$

где:

K — фактическая теплоемкость (водный эквивалент) калориметра в *кал/град*;

t_n — конечная температура главного периода в делениях шкалы термометра;

h_n — поправка на калибр термометра при температуре t_n в делениях шкалы термометра;

t_0 — начальная температура главного периода в делениях шкалы термометра;

h_0 — поправка на калибр термометра при температуре t_0 в делениях шкалы термометра;

Δt — поправка на теплообмен калориметра с окружающей средой в делениях шкалы термометра; определяется по п. 20 настоящего стандарта;

H — средняя цена деления шкалы термометра в *град* (при работе со специальными калориметрическими термометрами постоянного наполнения $H = 1$ и величины t_n, t_0, h_n, h_0 и Δt выражаются в °С);

Q_2 — теплота сгорания запальной проволоки в *кал/г*; принимается согласно п. 4 настоящего стандарта;

G_2 — вес запальной проволоки в *г*;

$V_б$ — объем газа в бомбе при температуре t и давлении P (п. 43) в *л*;

F — коэффициент для приведения объема газа к сухому состоянию и нормальным условиям (20° С и 760 *мм рт. ст.*).

Коэффициент F вычисляют по формуле:

$$F = \frac{(P - p_t) \cdot (273 + 20)}{760 \cdot (273 + t_г)},$$

где:

P — барометрическое давление в *мм рт. ст.*, приведенное к 20° С;

p_t — давление насыщенных паров воды при температуре $t_г$ в *мм рт. ст.*;

$t_г$ — температура газа в момент наполнения бомбы в °С.

Ж. ПРОВЕДЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСШЕЙ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ

50. Метод заключается:

а) в экспериментальном определении содержания серной кислоты, образующейся при сгорании сероводорода газа, и азотной кислоты, образующейся при окислении азота, содержащегося в испытуемом газе и в кислороде, взятом для сжигания газа;

б) в вычислении поправки на теплоту образования и растворения серной и азотной кислот;

в) в вычислении высшей теплоты сгорания.

Определение содержания серной и азотной кислот

51. При определении содержания серной и азотной кислот, кроме указанных в пп. 3 и 4 настоящего стандарта, применяется следующая аппаратура, реактивы и материалы:

а) Электрический муфель с устойчивой температурой в 800 ± ± 20° С, с реостатом.

б) Термопара хромель — алюмель по ГОСТ 3044—61 и милливольтметр с градуировкой шкалы до 1000° С или оптический пирометр.

в) Эксикатор по ГОСТ 6371—64 с осушающим реактивом.

г) Баня водяная.

д) Тигли фарфоровые низкие № 4 по ГОСТ 9147—59.

е) Щипцы для тиглей металлические.

ж) Воронки стеклянные простые конусообразные по ГОСТ 8613—64, тип Iа, № 3.

з) Кислота соляная по ГОСТ 3118—46, «х. ч.» или «ч. д. а.».

и) Барий хлористый по ГОСТ 4108—66, «х. ч.» или «ч. д. а.», 10%-ный водный раствор.

к) Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—63, 3%-ный водный раствор.

л) Метиловый оранжевый (индикатор), 0,02%-ный водный раствор.

м) Фильтры бумажные беззольные плотные марки «синяя лента» диаметром 70—90 *мм*.

н) Стеклянные палочки, шпатели, ложки.

52. Смыв бомбы, собранный, как указано в п. 17 настоящего стандарта, не фильтруя его, нагревают до кипения в стакане, накрытом часовым стеклом, и кипятят в течение 5 *мин*. Затем прибавляют две капли раствора фенолфталеина, титруют 0,1 *н* раствором едкого натра до появления неисчезающей розовой окраски и определяют объем едкого натра, пошедший на нейтрализацию смыва бомбы.

53. Затем приливают в стакан крепкую соляную кислоту до слабокислой реакции, добавив 2—3 капли раствора метилового оранжевого, после чего смыв отфильтровывают через быстрофильтрующий бумажный фильтр от механических примесей (кусочков окалины и т. п.), которые могут присутствовать. Фильтр тщательно промывают горячей водой и промывные воды присоединяют к фильтрату.

54. Полученный фильтрат (в количестве 300—350 *мл*) нагревают до кипения и к нему, при помешивании стеклянной палочкой, приливают постепенно 10 *мл* 10%-ного раствора хлористого бария. При этом выпадает осадок образовавшегося сернокислого бария.

55. Раствор с осадком сернокислого бария нагревают в течение 2 *ч* на кипящей водяной бане (или на песочной бане при температуре, близкой к кипению).

56. Отстоявшуюся в стакане жидкость фильтруют через плотный беззольный фильтр. Осадок в стакане промывают горячей водой сначала декантацией, затем на фильтре до полного удаления ионов хлора (пока одна капля фильтрата не перестанет вызывать появление мути в растворе азотнокислого серебра).

57. Влажный фильтр с осадком сернокислого бария переносят во взвешенный фарфоровый тигель, предварительно прокаленный до постоянного веса, и слегка уплотняют его в последнем. Осторожно подогревая тигель на плитке или горелке, фильтр сначала высушивают, затем обугливают, не допуская его воспламенения.

Прокаливание тигля с осадком производят в муфельной печи при температуре 800 ± 20° С в течение 20—30 *мин*, после чего тигель вынимают из муфеля, охлаждают на воздухе в течение 5 *мин*, затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают с точностью до 0,0002 *г*.

Затем производят контрольные прокаливания тигля с осадком продолжительностью 10 *мин* каждое до тех пор, пока разность в весе при двух последовательных взвешиваниях не будет менее 0,001 *г* и вычисляют вес полученного сернокислого бария.

58. Содержание серной кислоты в смыве бомбы, выраженное в *г/м*^{3} испытуемого газа (X_1), вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{G_3 \cdot 0{,}42 \cdot 1000}{V_б F},$$

где:

G_3 — вес полученного осадка сернокислого бария в *г*;

0,42 — коэффициент для пересчета веса полученного сернокислого бария на вес серной кислоты;

1000 — коэффициент для пересчета *л* в *м*^{3};

$V_б$ — объем газа в бомбе при температуре t и давлении P (п. 43) в *л*;

F — коэффициент для приведения объема газа с сухому состоянию и нормальным условиям (20° С и 760 *мм рт. ст.*).

Коэффициент F вычисляют по п. 49 настоящего стандарта.

Примечание. По количеству полученного осадка сернокислого бария можно вычислить также содержание сероводорода в испытуемом газе.

Содержание сероводорода в испытуемом газе в *г/м*^{3} (X_2) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{G_3 \cdot 0{,}146 \cdot 1000}{V_б F},$$

где:

G_3 — вес полученного осадка сернокислого бария в *г*;

0,146 — коэффициент для пересчета веса полученного сернокислого бария на вес сероводорода;

1000 — коэффициент для пересчета *л* в *м*^{3};

$V_б$ — объем газа в бомбе при температуре t и давлении P (п. 43) в *л*;

F — коэффициент для приведения объема газа к сухому состоянию и нормальным условиям (20° С и 760 *мм рт. ст.*). Коэффициент F вычисляют по п. 49 настоящего стандарта.

Содержание сероводорода в испытуемом газе в объемных процентах (X_3) вычисляют по формуле:

$$X_3 = \frac{G_3 \cdot 24{,}05 \cdot 100}{233{,}42 \cdot V_6 F},$$

где:

G_3 — вес полученного осадка сернокислого бария в *г*;
24,05 — объем граммолекулы газа при 20° С в *л*;
233,42 — молекулярный вес сернокислого бария;
V_6 — объем газа в бомбе при температуре t и давлении P (п. 43) в *л*;
F — коэффициент для приведения объема газа к сухому состоянию и нормальным условиям (20° С и 760 *мм рт. ст.*). Коэффициент F вычисляют по п. 49 настоящего стандарта.

59. Содержание азотной кислоты в смыве бомбы, выраженное в *г/м*³ испытуемого газа (X_4), вычисляют по формуле:

$$X_4 = \left(V - \frac{G_3}{0{,}011671}\right) \cdot \frac{0{,}0063016 \cdot 1000}{V_6 F} =$$

$$= (V - 85{,}68 G_3) \cdot \frac{6{,}3016}{V_6 F},$$

где:

V — объем точно 0,1 н раствора едкого натра, пошедший на титрование смыва бомбы (п. 52), в *мл*;
G_3 — вес полученного осадка сернокислого бария в *г*;
0,011671 — количество сернокислого бария, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н раствора едкого натра, в *г*;
0,0063016 — количество азотной кислоты, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н раствора едкого натра, в *г*;
1000 — коэффициент для пересчета *л* в *м*³;
V_6 — объем газа в бомбе при температуре t и давлении P (п. 43) в *л*;
F — коэффициент для приведения объема газа к сухому состоянию и нормальным условиям (20° С и 760 *мм рт. ст.*). Коэффициент F вычисляют по п. 49 настоящего стандарта.

60. Поправку на теплоту образования и растворения серной и азотной кислот в *ккал/м*³ испытуемого газа (Σ_q) вычисляют по формуле:

$$\Sigma_q = 0{,}737 X_1 + 0{,}227 X_4,$$

где:

0,737 — теплота образования серной кислоты из двуокиси серы и растворения кислоты в воде в *ккал/г*;
X_1 — содержание серной кислоты в *г/м*³;
0,227 — теплота образования азотной кислоты и растворения ее в воде в *ккал/г*;
X_4 — содержание азотной кислоты в *г/м*³.

61. Высшую теплоту сгорания сухого газа ($Q_в^с$) в *ккал/м*³ вычисляют по формуле:

$$Q_в^с = Q_б^с - \sum q,$$

где:

$Q_б^с$ — теплота сгорания сухого газа по бомбе в *ккал/м*³;

$\sum q$ — поправка на теплоту образования и растворения серной и азотной кислот в *ккал/м*³.

Примечание. При систематических анализах газа одного месторождения и при отсутствии в этом газе серосодержащих соединений может быть установлена средняя поправка на теплоту образования и растворения в воде азотной кислоты, которая вычисляется как среднее арифметическое серии анализов.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗШЕЙ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ

62. Низшую теплоту сгорания сухого природного газа ($Q_н^{с'}$) в *ккал/м*³ вычисляют по формуле:

$$Q_н^{с'} = Q_в^с - 0{,}1Q_в^с + 0{,}005Q_в^с = 0{,}905Q_в^с,$$

где:

$Q_в^с$ — высшая теплота сгорания сухого газа в *ккал/м*³;

0,1 — эмпирический коэффициент для вычисления поправки на теплоту парообразования сконденсировавшегося в бомбе водяного пара;

0,005 — эмпирический коэффициент для вычисления поправки на разность теплоты сгорания газа при постоянном давлении и при постоянном объеме.

63. Низшую теплоту сгорания сухого попутного газа ($Q_н^{с''}$) в *ккал/м*³ вычисляют по формуле:

$$Q_н^{с''} = Q_в^с - 0{,}0888Q_в^с + 0{,}004Q_в^с = 0{,}9152Q_в^с,$$

где:

$Q_в^с$ — высшая теплота сгорания сухого газа в *ккал/м*³;

0,0888 — эмпирический коэффициент для вычисления поправки на теплоту парообразования сконденсировавшегося в бомбе водяного пара;

0,004 — эмпирический коэффициент для вычисления поправки на разность теплот сгорания газа при постоянном давлении и при постоянном объеме.

Примечание. Теплоту сгорания смеси газов вычисляют, руководствуясь следующими указаниями:

а) теплоту сгорания смеси природных и попутных газов вычисляют по формуле для того газа, который количественно преобладает в смеси;

б) теплоту сгорания смеси природного и искусственного газа вычисляют по формуле для природного газа;

в) теплоту сгорания смеси попутного и искусственного газа вычисляют по формуле для попутного газа.

64. В случае необходимости определения низшей теплоты сгорания сухого газа, приведенной к температуре 0° С при атмосферном

давлении 760 *мм рт. ст.*, эту теплоту ($Q^{с}_{н\ привед.\ 0°}$) в *ккал/м*³ вычисляют по формуле:

$$Q^{с}_{н\ привед.\ 0°} = Q^{с}_{н} \cdot \frac{273 + 20}{273} = 1{,}073 Q^{с}_{н},$$

где $Q^{с}_{н}$ — низшая теплота сгорания сухого газа в *ккал/м*³.

И. ДОПУСКАЕМЫЕ РАСХОЖДЕНИЯ ДЛЯ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

65. Вычисление результатов определения теплоты сгорания по бомбе, высшей и низшей производят с точностью до 1 *кал*. Окончательные результаты округляют с точностью до 10 *кал*, при этом менее 5 *кал* отбрасывают, а 5 и более считают за 10 *кал*.

66. Теплоту сгорания газа в бомбе определяют два раза для одной и той же пробы.

Расхождение между двумя параллельными определениями теплоты сгорания по бомбе ($Q^{с}_{б}$) не должно превышать 40 *ккал/м*³.

При получении расхождения более 40 *ккал/м*³ производят третье определение и за результат принимают среднее арифметическое двух определений в пределах допускаемых расхождений.

Если результат третьего определения находится в пределах допускаемых расхождений по отношению к каждому из двух предыдущих определений, то за результат испытания принимают среднее арифметическое результатов трех определений.

Примечание. В случае взятия проб газа из газопровода и получения систематических расхождений между результатами параллельных определений следует установить, не является ли причиной этого непостоянство качества газа, подаваемого в сеть. Для этого отбирают пробу газа из газопровода в металлическую пипетку или аспиратор (вместимостью 10—12 *л*) и проводят ряд параллельных определений теплоты сгорания газа из однородной пробы. Получение сходящихся результатов в этом случае укажет на необходимость отбора средней пробы.

К. ПЕРЕСЧЕТ ДАННЫХ АНАЛИЗА

67. В случае необходимости определения теплоты сгорания испытуемого газа в рабочем состоянии, пересчитывают значение низшей теплоты сгорания с сухого состояния на рабочее.

Низшую теплоту сгорания испытуемого газа в рабочем состоянии ($Q^{р}_{н}$) в *ккал/м*³ вычисляют по формуле:

$$Q^{р}_{н} = Q^{с}_{н} \cdot \frac{100 - W^{р}}{100},$$

где:

$Q^{с}_{н}$ — низшая теплота сгорания сухого газа в *ккал/м*³;

$W^{р}$ — содержание влаги в испытуемом газе в объемных процентах.

Замена

ГОСТ 10238—62 введен взамен ОСТ НКТП 4298.
ГОСТ 10394—63 введен взамен ГОСТ 8534—57 и ГОСТ 6236—58 в части стаканов и колб.
ГОСТ 1277—63 введен взамен ГОСТ 1277—41.
ГОСТ 6514—63 введен взамен ГОСТ 6514—53.
ГОСТ 8613—64 введен взамен ГОСТ 8613—57.
ГОСТ 12026—66 введен взамен ГОСТ 7246—54, кроме п. 14, подпункта 4.
ГОСТ 6371—64 введен взамен ГОСТ 6371—52.
ГОСТ 4108—66 введен взамен ГОСТ 4108—48.
ГОСТ 11219—65 введен взамен ГОСТ 798—53.
ГОСТ 4328—66 введен взамен ГОСТ 4328—48.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРИМЕР ЗАПИСИ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Отсчет времени от начала опыта в полуминутах	Запись показаний термометра		Исходные величины для расчетов
0	1,618	Начальный период	$K = 2322$ *кал/град*
1			$H = 1{,}001°$
2	621		$t_0 = 1{,}633°$
3			$h_0 = -0{,}003°$
4	624		$t_a = 2{,}540°$
5			$t_n = 2{,}706°$
6	627		$h_n = +0{,}002°$
7			$Q_2 = 1600$ *кал/г*
8	630		$G_2 = 0{,}010$ *г*
9			$V_б = 0{,}293$ *л*
t_0 10	633	Запал	$P = 758{,}5$ *мм рт. ст.*
			$p_t = 19{,}8$ *мм рт. ст.*
			$G_3 = 0{,}0102$ *г*
11	780		$V = 3{,}57$ *мл*
12	2,100		$t_г = 22{,}0°$ C
13	360	Главный период	
t_a 14	540		
15	598		
16	632		
17	664		
18	686		
19	698		
20	704		
21	706		
t_n 22	706		
23	705	Конечный период	
24	705		
25	704		
26	704		
27	703		
28	702		
29	702		
30	701		
31	700		
32	699		

Вычисление

$$a = \frac{t_a - t_0}{t_n - t_0} = \frac{2{,}540 - 1{,}633}{2{,}706 - 1{,}633} = 0{,}84$$

$$m = 5$$

$$r = n - m = 12 - 5 = 7$$

$$v_1 = \frac{1{,}618 - 1{,}633}{10} = -0{,}0015$$

$$v_2 = \frac{2{,}706 - 2{,}699}{10} = +0{,}0007$$

$$\Delta t = \frac{v_1 + v_2}{2}\, m + v_2 r =$$

$$= \frac{-0{,}0015 + 0{,}0007}{2} \cdot 5 + 0{,}0007 \cdot 7 = 0{,}0029$$

$$F = \frac{(P - p_t)\cdot(273 + 20)}{760\cdot(273 + t_г)} =$$

$$= \frac{(758{,}5 - 19{,}8)\cdot(273 + 20)}{760\cdot(273 + 22)} = 0{,}9654$$

$$Q_б^c = \frac{K\,[(t_n + h_n) - (t_0 + h_0) + \Delta t]\,H - Q_2 G_2}{V_б \cdot E} =$$

$$= \frac{2322\,[2{,}706 + 0{,}002) - (1{,}633 - 0{,}003) + 0{,}0029]\,1{,}001 - 1600\cdot 0{,}01}{0{,}293\cdot 0{,}9654} = 8826 \text{ ккал/м}^3$$

$$X_1 = \frac{G_3\cdot 0{,}42\cdot 1000}{V_б F} = \frac{0{,}0102\cdot 0{,}42\cdot 1000}{0{,}293\cdot 0{,}9654} = 15{,}1 \text{ г/м}^3$$

$$X_4 = (V - 85{,}68G_3)\frac{6{,}3016}{V_6F} = (3{,}57 - 85{,}68 \cdot 0{,}0102)\frac{6{,}3016}{0{,}293 \cdot 0{,}9654} =$$

$$= 60{,}1 \ г/м^3$$

$$\Sigma_q = 0{,}737X_1 + 0{,}227 \cdot X_4 = 0{,}737 \cdot 15{,}1 + 0{,}227 \cdot 60{,}1 \approx 25 \ ккал/м^3$$

$$Q_в^с = Q_б^с - \sum_q = 8826 - 25 = 8801 \ ккал/м^3$$

$$Q_н^{с'} = 0{,}905 \cdot Q_в^с = 0{,}905 \cdot 8801 \approx 7965 \ ккал/м^3$$

$$Q_н^{с'} = 4{,}1868 \cdot 7965 \approx 33350 \ кдж/м^3.$$

ПРИМЕР ЗАПИСИ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ПОПУТНОГО ГАЗА

Отсчеты времени от начала опыта в полуминутах	Запись показаний термометра		Исходные величины для расчетов
0	21,872	Начальный период	$K = 2322$ *кал/град*
1			$H = 1{,}000°$
2	874		$t_0 = 21{,}884°$
3			$h_0 = -0{,}004°$
4	877		$t_a = 23{,}260°$
5			$t_n = 23{,}437°$
6	879		$h_n = +0{,}003°$
7			$Q_2 = 1600$ *кал/г*
8	882		$G_2 = 0{,}010$ *г*
9			$V_б = 0{,}293$ *л*
t_0 10	884	Запал	$P = 756{,}0$ *мм рт. ст.*
			$p_t = 21{,}1$ *мм рт. ст.*
11	22,400	Главный период	$G_3 = 0$
12	900		$V = 3{,}7$ *мл*
13	23,140		$t_г = 23{,}0°$
t_a 14	260		
15	330		
16	376		
17	402		
18	420		
19	430		
20	435		
t_n 21	437		
22	436	Конечный период	
23	435		
24	435		
25	434		
26	433		
27	433		
28	432		
29	431		
30	430		
31	429		

Вычисление

$$a = \frac{t_a - t_0}{t_n - t_0} = \frac{23{,}260 - 21{,}884}{23{,}437 - 21{,}884} = 0{,}89$$

$$m = 5$$

$$r = n - m = 11 - 5 = 6$$

$$v_1 = \frac{21{,}872 - 21{,}884}{10} = -0{,}0012$$

$$v_2 = \frac{23{,}437 - 23{,}429}{10} = +0{,}0008$$

$$\Delta t = \frac{v_1 - v_2}{2} \cdot m + v_2 r =$$

$$= \frac{-0{,}0012 + 0{,}0008}{2} \cdot 5 + 0{,}0008 \cdot 6 = 0{,}0038$$

$$F = \frac{(P - p_t)(273 + 20)}{760 \cdot (273 + t_г)} =$$

$$= \frac{(756{,}0 - 21{,}1)(273 + 20)}{760 \cdot (273 + 23)} = 0{,}9572$$

$$Q_б^c = \frac{K\,[(t_n + h_n) - (t_0 + h_0) + \Delta t]\,H - Q_2 G_2}{V_б \cdot F} =$$

$$= \frac{2322\,[(23{,}437 + 0{,}003) - (21{,}884 - 0{,}004) + 0{,}0038] \cdot 1{,}000 - 1600 \cdot 0{,}01}{0{,}293 \cdot 0{,}9572} =$$

$$= 12{,}890 \ \textit{ккал/м}^3$$

$$X_1 = \frac{0 \cdot 0{,}42 \cdot 1000}{V_б F} = 0$$

$$X_4 = (V - 85{,}68 G_3)\,\frac{6{,}3016}{V_б F} = 3{,}7 \cdot \frac{6{,}3016}{0{,}293 \cdot 0{,}9572} = 83{,}1 \ \textit{г/м}^3$$

$$\Sigma_q = 0{,}227 \cdot X_4 = 0{,}227 \cdot 83{,}1 \approx 19 \ \textit{ккал/м}^3$$

$$Q_в^c = Q_б^c - \sum_q = 12\,890 - 19 = 12\,871 \ \textit{ккал/м}^3$$

$$Q_н^{c''} = 0{,}9152 \cdot Q_в^c = 0{,}9152 \cdot 12\,871 \approx 11\,780 \ \textit{ккал/м}^3$$

$$Q_н^{c''} = 4{,}1868 \cdot 11\,780 \approx 49\,320 \ \textit{кдж/м}^3$$