

Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»  
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



А.Н. Пронин

М.П. «28» января 2023 г.

Государственная система обеспечения единства измерений.

Калориметры бомбовые С200

Методика поверки  
МП-2414-0077-2023

Руководитель научно-исследовательской  
лаборатории калориметрии сжигания и  
высокочистых органических веществ  
метрологического назначения  
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

Е.Н. Корчагина Е. Н. Корчагина

Инженер научно-исследовательской  
лаборатории калориметрии сжигания и  
высокочистых органических веществ  
метрологического назначения  
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

А.А. Заречнова А.А. Заречнова

Санкт-Петербург  
2023 г.

## Общие положения

Настоящая методика поверки (далее – методика) устанавливает процедуру и средства первичной и периодической поверки калориметров бомбовых С200, изготавливаемых фирмой «IKA – Werke GmbH & Co. KG», Германия.

Калориметры бомбовые С200 (далее – калориметр) предназначены для измерений энергии сгорания твердых и жидких топлив, в том числе угля, кокса, нефти, нефтепродуктов, твердых бытовых отходов, кормов, продуктов животного происхождения.

Метод поверки калориметров заключается в проведении измерений эталонной меры удельной энергии сгорания ГСО 5504-90 «Бензойной кислота марки «К-3» в соответствии с документом «Государственная поверочная схема для средств измерений энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания» (утверждена Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 декабря 2018 № 2828), и сравнении аттестованных значений удельной энергии сгорания с результатами измерений калориметра с целью определения нормируемых метрологических характеристик: диапазона измерений энергии сгорания, среднеквадратического отклонения и относительной погрешности измерений в данном диапазоне, а также обеспечения прослеживаемости результатов измерений, полученных на калориметре, к Государственному первичному эталону единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания ГЭТ 16-2018.

Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки, – прямое измерение поверяемым средством измерений величины, воспроизводимой стандартным образцом.

В результате поверки должны быть подтверждены метрологические характеристики калориметров бомбовых С200, приведенные описанию типа к средству измерений.

## 2 Перечень операций поверки средства измерений

2.1 При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 - Перечень операций поверки

Наименование операции поверки	Обязательность выполнения операций поверки при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
Внешний осмотр	Да	Да	п.7
Контроль условий поверки	Да	Да	п. 8.1
Подготовка к поверке и опробование средства измерений	Да	Да	п.8.2
Определение метрологических характеристик	Да	Да	п.10
Определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) случайной составляющей погрешности	Да	Да	п. 10.1
Определение относительной	Да	Да	п. 10.2

погрешности калориметра			
Оценка работы калориметра	Да	Да	п. 10.3
Подтверждение соответствия метрологическим требованиям	Да	Да	п.11

Проведение поверки в сокращенном объеме не допускается

При получении отрицательных результатов при проведении хотя бы одной операции дальнейшая поверка прекращается.

.4 Поверку СИ осуществляют аккредитованные в области обеспечения единства измерений юридические лица и индивидуальные предприниматели

### 3 Требования к условиям проведения поверки

При проведении поверки следует соблюдать следующие условия:

- диапазон температуры окружающего воздуха, °C от +20 до +30
- относительная влажность окружающего воздуха, % не более 80

### 4 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

К проведению поверки систем допускаются лица, ознакомленные приказом Минпромторга России от 31.08.2020 г. № 2510, документацией на калориметры бомбовые С200, (руководства по эксплуатации), имеющие квалификацию поверителя, прошедшие инструктаж по технике безопасности в установленном порядке.

### 5 Метрологические и технические требования к средствам поверки

5.1 При проведении поверки применяют средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Метрологические и технические требования к средствам поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 8.1 Контроль условий поверки	Измеритель температуры воздуха: термопреобразователь сопротивления или термоэлектрический преобразователь по ГОСТ 8.558-2009 – РЭ 3-го разряда / СИ ( $-5...+45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\delta \leq 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	термогигрометр ИВА-6, рег. № в ФИФ 46434-
	Измеритель относительной влажности воздуха: гигрометр по ГОСТ 8.547-2009 – РЭ 2-го разряда / СИ ( $5...90\text{ }\%$ , $\Delta_0 \leq 10\text{ }\%$ )	

п. 10 Определение метрологических характеристик	Эталонная мера удельной энергии сгорания	ГСО 5504-90 "Бензойная кислота К-3": удельная энергия сгорания: $(26454 \pm 5)$ кДж/кг (при взвешивании в воздухе) или $(26434 \pm 5)$ кДж/кг (при приведении массы к вакууму); молярная доля основного компонента – не менее
	Лабораторные (аналитические) весы с пределом допускаемой погрешности взвешивания: 1,0 мг	Весы лабораторные мод. MSA524S-1CE-DI, рег. № 49613-12

5.2 Допускается применение аналогичных средств измерений, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых систем с требуемой точностью.

5.3 Все средства измерений должны иметь действующие свидетельства о поверке, ГСО паспорта с действующим сроком годности.

## 6 Требования по обеспечению безопасности проведения поверки

6.1 Все работы, относящиеся к поверке СИ, должны быть выполнены с соблюдением требований безопасности, приведенных в эксплуатационной документации поверяемого СИ.

6.2 При проведении поверки соблюдают следующие требования безопасности.

6.3 Запрещается работать с СИ при отсутствии защитного заземления. Заземление должно быть выполнено в соответствии с правилами ПТЭЭП

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

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

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

6.7 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.

6.8 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.

6.9 Пресс-форма в разобранном виде, ключи, а также детали, находящиеся в соприкосновении с кислородом, обрабатывают способом, указанным в п.6.7.

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

6.11 Запрещается наклоняться над калориметром в момент зажигания образца.

## **7 Внешний осмотр средства измерений**

7.1 При внешнем осмотре устанавливают соответствие калориметра следующим требованиям:

- комплектность и маркировку калориметра в соответствии с требованиями эксплуатационной документации;
- целостность замков и пломб (при их наличии) на дверцах металлического шкафа калориметра;
- отсутствие внешних повреждений, способных повлиять на работоспособность калориметра;
- отсутствие трещин, вмятин, разрывов, перегибов, следов коррозии на газовых магистралях и элементах системы газовой подводки калориметра;
- исправность органов управления, настройки, коррекции, отображения данных.
- исправность системы заполнения калориметрических бомб кислородом.

Калориметр считается выдержавшей внешний осмотр удовлетворительно, если он соответствует требованиям п. 7.1.

## **8 Подготовка к поверке и опробование средства измерений**

### **8.1 Контроль условий поверки**

Контроль условий поверки на соответствие разделу 3 проводят с использованием средств измерений, указанных в таблице 2, в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации.

Результаты контроля условий поверки считают положительными, если условия поверки соответствуют условиям, приведенным в разделе 3 настоящей методики поверки.

8.2 Перед проведением поверки должны быть выполнены следующие подготовительные работы:

8.2.1 Выдерживают калориметр во включенном состоянии до готовности к проведению измерений в течение времени, предусмотренного эксплуатационной документацией.

8.2.2 При опробовании проверяют соответствие функционирования всех узлов калориметра, функциональных клавиш и программного обеспечения требованиям, изложенным в РЭ.

8.2.3 Калориметр считается пригодным к дальнейшей поверке, если на дисплее поверяемого средства измерений индицируется значение выходного сигнала.

8.2.4 Проводят подготовку (брикетирование) и предварительное высушивание таблеток бензойной кислоты с массой навески равной  $(1,00 \pm 0,01)$  г, формируя наборы по 6 таблеток.

Примечание:

Допускается применение других аттестованных методик выполнения измерений при соблюдении следующего условия: отношение пределов допускаемой погрешности измерений с использованием аттестованной методики к пределам допускаемой погрешности поверяемого средства измерений, должно быть не более 1/2.

## **9 Проверка программного обеспечения средства измерений**

Операция «Подтверждение соответствия программного обеспечения» заключается в подтверждении идентификационных данных метрологически значимой части программного обеспечения системы.

Для подтверждения соответствия ПО калориметра достаточно определения версии ПО. Идентификационные данные ПО (наименование СИ и номер версии ПО) отображаются на дисплее калориметрического блока калориметра.

Результат подтверждения соответствия программного обеспечения считают положительным, если полученные идентификационные данные наименования и номера версии ПО соответствуют указанным в разделе «Программное обеспечение» описания типа средства измерений.

## 10 Определение метрологических характеристик средства измерений

Для определения относительной погрешности калориметра и среднего квадратического отклонения (СКО) случайной составляющей погрешности проводят серию из 6 калориметрических опытов по сжиганию бензойной кислоты в таблетках массой навески 1 г.

Расчет поправки на образование и растворение азотной кислоты в бомбе проводят, как минимум, для одного из опытов в каждый из дней испытаний. Титриметрический анализ смыва стенок бомбы выполняют 0,1-н раствором NaOH. Поправку на титрование вводят в соответствующем пункте меню программного обеспечения калориметров для каждого опыта при расчете результата измерения – высшей удельной энергии сгорания бензойной кислоты.

10.1 Определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) случайной составляющей погрешности

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

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

(1)

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

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

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

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  $r = 2,8 S_{\text{нормированное}} = 37$  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 37 кДж/кг, то находят абсолютное расхождение между результатами двух измерений в третьей паре измерений и сравнивают с предельным значением 37 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

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

#### 10.2 Определение относительной погрешности калориметра

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

(8)

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

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

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

#### 10.3 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%;

- относительная погрешность ( $\Delta_{i,o}$ ) калориметра для двух пар не должна превышать 0,15%.

При невыполнении хотя бы одного из этих условий 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.

### 11 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

Систему признают соответствующей метрологическим требованиям, указанным в описании типа, если результаты проверок по пп. 7 и 8 положительные, а результаты проверок по пп. 9 и 10 соответствуют требованиям описания типа системы.

### 12 Оформление результатов поверки

12.1 При проведении поверки оформляют протокол результатов поверки. Форма протокола поверки приведена в Приложении А (рекомендуемом).

Калориметры бомбовые С200, удовлетворяющие требованиям настоящей методики поверки, признают годными к применению, вносят результаты поверки в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений, по требованию владельца выдают свидетельство о поверке установленной формы.

12.3 При отрицательных результатах поверки вносят результаты поверки в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений, по требованию владельца выдают извещение о непригодности установленной формы, с указанием причин непригодности.

Нанесение знака поверки на средство измерений не предусмотрено.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А (рекомендуемое)**

Всего листов \_\_\_\_\_ Лист \_\_\_\_\_

**ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ № XXX от XX. XX. 20 XX г.**

Наименование средства измерения (эталоны), тип	
Регистрационный номер в Федеральном информационном фонде	
Заводской (серийный) номер или буквенно-цифровое обозначение	
Изготовитель (если имеется информация) Год выпуска (если имеется информация)	
Заказчик (наименование и юридический адрес)	
Серия и номер знака предыдущей поверки (при наличии)	
Дата предыдущей поверки	
Адрес места выполнения поверки (если поверка выполняется на территории Заказчика)	

Вид поверки \_\_\_\_\_  
Методика поверки \_\_\_\_\_

**Средства поверки:**

Наименование и регистрационные номера эталона, СИ, СО в Федеральном информационном фонде	Метрологические характеристики

Предъявлен/не предъявлен аттестат о проведении гидравлических испытаний

№ \_\_\_\_\_ срок годности до \_\_\_\_\_

**Условия поверки:**

Параметры	Требования МП	Измеренные значения
Температура окружающего воздуха, °С	от +20 до +25	
Относительная влажность воздуха, %	не более 80	
Атмосферное давление, кПа	отсутствуют	

Режим работы калориметра при поверке: \_\_\_\_\_

**Результаты поверки:**

1. Внешний осмотр: \_\_\_\_\_
2. Опробование: \_\_\_\_\_
3. Подтверждение соответствия ПО \_\_\_\_\_
4. Результаты измерений удельной энергии сгорания эталонной меры \_\_\_\_\_



Номер измерения	Результаты измерений удельной энергии сгорания $Q_i$ , кДж/кг, для калориметра	$Q_i - Q_{i+1}$ , кДж/кг	$Q_i$ , кДж/кг	Относительное среднее квадратическое отклонение
...				
Среднее арифметическое $\bar{z}$				
Относительная погрешность				

Метрологические характеристики СИ:

Наименование МХ	Формула	№ бомбы, значение	Нормированные значения, не более
Относительное СКО случайной погрешности, %	$S_o = \frac{S}{Q} \times 100$		не более 0,1%
Относительная погрешность первой пары, % в	$\Delta_{i,o} = \frac{\bar{Q}_i - Q_{эм}}{Q_{эм}} \times 100$		не более 0,15 %
Относительная погрешность второй пары, % во			

Заключение:

\_\_\_\_\_

**На основании результатов поверки выдано:**

свидетельство о поверке № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_  
 (/ извещение о непригодности к применению № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_  
 <причины непригодности ...>) \_\_\_\_\_

Поверку произвел:

\_\_\_\_\_ (подпись)

\_\_\_\_\_ (ФИО)

\_\_\_\_\_ (дата)