

СОГЛАСОВАНО
Директор ЗАО «БМЦ»

А.Ф. Сыщенко

2024 г.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора БелГИМ

Ю.В. Козак

« 23 » 01 2024 г.

Извещение № 2 об изменении

МРБ МП. 2371-2013

КАЛОРИМЕТР БОМБОВЫЙ ИЗОПЕРИБОЛИЧЕСКИЙ БИК 100

Методика поверки

Разработчик:

Инженер ЗАО «БМЦ»

И.В. Васаренко

« 19 » 01 2024 г.

КОПИЯ ВЕРНА

И.И. Жук



	ИЛ	ИЗВЕЩЕНИЕ № 2	ОБОЗНАЧЕНИЕ ДОКУМЕНТА МРБ МП.2371-2013	
Дата выпуска		Срок изменения	Лист 2	Листов 2
ПРИЧИНА	По результатам испытаний		КОД 5	
УКАЗАНИЕ О ЗАДЕЛЕ	-			
УКАЗАНИЕ О ВНЕДРЕНИИ	-			
ПРИМЕНЯЕМОСТЬ	-			
РАЗОСЛАТЬ	Всем абонентам			
ПРИЛОЖЕНИЕ	на 19 листах			
ИЗМ.	СОДЕРЖАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ			

2

Титульный лист
 Наименование методики поверки изложить в новой редакции:
 «Калориметры бомбовые изопериболические БИК 100».
 Листы 2-14 заменить.
 Выпущены листы 15-20.

Составил	И.В. Васаренко		14.01.2013	Согласовал	А.Ф. Сыщенко		14.01.2013
Проверил	С.С. Маруга		14.01.2013	Н.контр	С.С. Маруга		14.01.2013
Изменение внес							

Настоящая методика поверки (далее – МП) распространяется на калориметры бомбовые изопериболические БИК 100 (далее – калориметр), производства ЗАО «БМЦ», Республика Беларусь, и устанавливает методы и средства их первичной и последующей поверок.

Обязательные метрологические требования к калориметру, приведены в приложении А.

1 Нормативные ссылки

ТКП 181-2099 (02230) Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей

ТКП 427-2022 (33240) Электроустановки. Правила по обеспечению безопасности при эксплуатации

СТБ ГОСТ Р 8.667-2012 Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. Государственная поверочная схема для средств измерений энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания (калориметров сжигания)

СТБ ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ 12.1.044-2018 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения

ГОСТ 8.207-76 Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения

ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 4919.1–2016 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов

ГОСТ 4919.2–2016 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные

ГОСТ IEC 61010-1-2014 Безопасность электрических контрольно-измерительных приборов и лабораторного оборудования. Часть 1. Общие требования.

Примечание – При пользовании настоящей МП целесообразно проверить действие ссылочных документов на официальном сайте Национального фонда технических нормативных правовых актов в глобальной компьютерной сети Интернет

Если ссылочные документы заменены (изменены), то при пользовании настоящей МП следует руководствоваться действующими взамен документами. Если ссылочные документы отменены без замены, то положение, в котором дана ссылка на них, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

2 Операции поверки

При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта МП	Проведения операций при	
		первичной поверке	последующей поверке
1	2	3	4
1 Подготовка к поверке	7	Да	Да
2 Внешний осмотр	8.1	Да	Да
3 Опробование	8.2	Да	Да
4 Определение метрологических характеристик			

продолжение таблицы 1

1	2	3	4
4.1 Определение энергетического эквивалента калориметра	8.3.1	да	нет
4.2 Определение относительной погрешности при определении энергетического эквивалента	8.3.2	да	нет
4.3 Определение относительной погрешности калориметра	8.3.3	нет	да
4.4 Определение относительного среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности калориметра	8.3.4	нет	да
5 Оформление результатов поверки	9	да	да

Примечание – Если при проведении той или иной операции поверки получают отрицательный результат, дальнейшую поверку прекращают

3 Средства поверки

При проведении поверки должны применяться средства поверки, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки

Номер пункта МП	Наименование и тип (условное обозначение) эталонов и вспомогательных средств поверки, их метрологические и основные технические характеристики
1	2
6	Термогигрометр UNITESS THB 1, диапазон измерений относительной влажности от 10 % до 90 %, пределы абсолютной погрешности измерения относительной влажности ± 3 %; диапазон измерений температуры от 5 °С до 50 °С; пределы абсолютной погрешности измерения температуры в диапазоне $\pm 0,5$ °С; диапазон измерений атмосферного давления от 86,6 кПа до 106,0 кПа; пределы абсолютной погрешности измерения атмосферного давления $\pm 0,2$ кПа
7	Секундомер электронный «Интеграл С-01», пределы допускаемой основной абсолютной погрешности измерений в режиме секундомера в нормальных условиях эксплуатации (25 ± 5) °С: $\pm (9,6 \cdot 10^{-6} \cdot T_x + 0,01)$ с
7	Пипетка стеклянная по ГОСТ 29227
7.8.3	Весы лабораторные или аналитические специального класса точности по ГОСТ OIML R 76-1. Наибольший предел взвешивания 200 г, допускаемая погрешность $\pm 0,5$ мг
8.3	Весы лабораторные специального или высокого класса точности ГОСТ OIML R 76-1. Наибольший предел взвешивания не менее 7 кг, допускаемая погрешность $\pm 0,5$ г
8.3	Бензойная кислота К-3 (ГСО 5504–90), удельная энергия сгорания в стандартных (бомбовых) условиях (26454 ± 5) кДж/кг (при взвешивании в воздухе); молярная доля основного компонента $\geq 99,99$ %, доверительные границы относительной погрешности $\delta_{100} = 0,02$ % при вероятности $P=0,95$ по СТБ ГОСТ Р 8.667

Продолжение таблицы 2

1	2
8.3	Манометр кислородный избыточного давления, диапазон измерений от 0 МПа до 4 МПа или от 0 МПа до 6 МПа, класс точности не хуже 2,5
Примечания	
1	Допускается применение других средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик с требуемой точностью.
2	Все эталоны должны иметь действующие знаки поверки и (или) свидетельства о поверке (калибровке).
3	Бензойная кислота К-3 (ГСО 5504-90) должна иметь действующий сертификат об утверждении типа ГСО.

4 Требования к квалификации поверителей

К проведению измерений при поверке и (или) обработке результатов измерений допускают лиц, имеющих необходимую квалификацию в области обеспечения единства измерений.

5 Требования безопасности

5.1 При проведении поверки необходимо соблюдать требования ТКП 181 ТКП 427, ГОСТ 12.1.044, ГОСТ IEC 61010-1, требования безопасности, изложенные в эксплуатационной документации (далее – ЭД) на калориметр [2] и применяемые средства поверки.

5.2 Калориметрические бомбы должны иметь документ (аттестат, свидетельство или справку), подтверждающий испытания их гидравлическим давлением, которое указывается в паспорте на калориметрическую бомбу.

5.3 При работе с кислородом, находящимся под давлением необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасности эксплуатации сосудов, работающих под давлением».

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

6 Условия поверки

6.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С от 15 до 25;
- относительная влажность окружающего воздуха, % от 30 до 80;
- атмосферное давление, кПа от 86 до 106.

6.2 Калориметр должен быть защищен от воздействия прямых солнечных лучей. В помещении, в котором установлен калориметр, не должны находиться приборы и установки, интенсивно излучающие тепло и создающие потоки воздуха.

6.3 В помещении, в котором установлен калориметр запрещается хранить техническое масло и другие жировые вещества.

7 Подготовка к поверке

Перед проведением поверки выполняют следующие подготовительные работы

- подготавливают и устанавливают средства измерений для контроля условий поверки, снимают показания параметров окружающей среды и фиксируют в протоколе поверки по форме, приведенной в приложении Б. В;

- проверяют соответствие условий поверки требованиям, указанным в разделе 6 настоящей МП;

- подготавливают калориметр к работе в соответствии с [2] и средства поверки в соответствии с их ЭД;

– высушивают бензойную кислоту в эксикаторе над свежеприготовленным фосфорным ангидридом в течение 24 ч. Допускается замена фосфорного ангидрида на осушители, близкие к нему по степени осушки: ангидрон $Mg(ClO_4)_2$, окись кальция CaO , окись алюминия Al_2O_3 . В этом случае время осушки должно быть увеличено в соответствии с поглотительной способностью осушителя;

– для каждой калориметрической бомбы приготавливают навески бензойной кислоты. На весах взвешивают навески массой $(1,00 \pm 0,01)$ г каждая, прессом и пресс-формой прессуют их и выдерживают в эксикаторе не менее трех суток до их использования;

– подготавливают лабораторную стеклянную посуду;

– подготавливают $0,1$ моль/дм³ раствор гидроксида калия или гидроксида натрия (по ГОСТ 4919.2). Раствор готовят из стандарт-титра по прилагаемой к нему инструкции;

– подготавливают спиртовой $0,1$ %-ный раствор метилового красного индикатора (по ГОСТ 4919.1);

– пресс-форма в разобранном виде, ключи, а также детали, контактирующие с кислородом, обезжиривают нефрасом или ацетоном, этиловым спиртом, дистиллированной водой и просушивают до полного высыхания.

8 Проведение поверки

8.1 Внешний осмотр

8.1.1 При проведении внешнего осмотра устанавливают соответствие калориметра следующим требованиям:

– соответствие маркировки и комплектности калориметра требованиям руководства по эксплуатации или паспорта;

– отсутствие внешних повреждений, влияющих на работоспособность калориметра;

– отсутствие механических повреждений и следов коррозии корпуса, клапанов, гаек, прокладок и штуцеров калориметрической бомбы, препятствующих присоединению и обеспечению герметичности и прочности соединения крышки и корпуса калориметрической бомбы;

– исправность системы заполнения калориметрических бомб кислородом;

8.1.2 По результатам внешнего осмотра делается отметка в протоколе поверки, форма которого приведена в приложении Б, В.

8.1.3 Результаты внешнего осмотра считаются удовлетворительными, если калориметр удовлетворяет вышеперечисленным требованиям.

8.2 Опробование

8.2.1 Проверка функционирования

Включают калориметр и проверяют его работоспособность согласно [2].

Калориметр должен выполнять функции согласно [2].

8.2.2 Идентификация ПО

Для проверки сведений о программном обеспечении (далее – ПО) необходимо включить устройство. Для калориметров исполнения 1 идентификационное наименование ПО и его версия должны отобразиться на экране устройства, для калориметров исполнения 2 идентификационное наименование ПО и его версия должны отобразиться на экране устройства при нажатии кнопки «info» и соответствовать указанным в описании типа (ОТ).

8.2.3 Результаты опробования калориметра заносят в протокол, форма которого приведена в приложении Б, В.

8.2.4 Результаты опробования считают удовлетворительным, если калориметр удовлетворяет вышеперечисленным требованиям.

8.3 Определение метрологических характеристик

8.3.1 Определение энергетического эквивалента калориметра

8.3.1.1 Метод определения энергетического эквивалента (далее – ЭЭ) основан на сжигании навески бензойной кислоты К-3 с известной энергией сгорания в калориметрической бомбе при постоянном объеме в среде сжатого кислорода

8.3.1.2 Для определения ЭЭ проводят по шесть сжиганий бензойной кислоты К-3 в каждой калориметрической бомбе в соответствии с [2] калориметра. Получают серию значений ЭЭ C_i калориметра.

8.3.1.3 Перед выполнением калориметрического опыта навеску бензойной кислоты К-3 и отрезок запальной проволоки взвешивают на аналитических весах с погрешностью не более $\pm 0,5$ мг. Тигель с навеской помещают в кольцо держателя калориметрической бомбы. Конец запальной проволоки для зажигания плотно крепят к электродам внутренней арматуры калориметрической бомбы. Второй конец проволоки продевают через отверстие навески, крепят на другом электроде. Навеска должна провисать в тигель.

При отсутствии отверстия в навеске среднюю часть проволоки вытягивают в петлю. Петля должна плотно прилегать к навеске. Проволока для зажигания не должна касаться тигля, особенно если тигель металлический, так как возможно короткое замыкание в цепи зажигания

Проверяют сопротивление цепи зажигания калориметрической бомбы. Для большинства калориметрических бомб сопротивление цепи зажигания не должно превышать 5 – 10 Ом при измерении между выходами электродов на верхней поверхности крышки или вводом изолированного электрода и крышкой калориметрической бомбы.

Пипеткой в корпус калориметрической бомбы наливают 1 см³ дистиллированной воды и закрывают калориметрическую бомбу.

8.3.1.4 Устанавливают калориметрическую бомбу на подставку и присоединяют к приспособлению для наполнения калориметрической бомбы кислородом. Подачу кислорода в калориметрическую бомбу регулируют игольчатым клапаном. Калориметрическую бомбу медленно наполняют кислородом до давления 2,94 МПа.

8.3.1.5 Опускают калориметрическую бомбу в стеклянный сосуд с дистиллированной водой и выдерживают примерно 1 мин для проверки бомбы на герметичность. Не следует путать пузырьки воздуха вытесняемого из мест соединения отдельных частей калориметрической бомбы, с утечкой кислорода. Если обнаружена утечка кислорода, вынимают калориметрическую бомбу из стеклянного сосуда с водой, открывают выпускной клапан, медленно выпускают кислород, разбирают калориметрическую бомбу, устраняют причину утечки и повторяют эксперимент. При отсутствии утечек кислорода калориметрическую бомбу извлекают из стеклянного сосуда, подсоединяют к крышке калориметрического сосуда.

8.3.1.6 Устанавливают калориметрическую бомбу в калориметрический сосуд и проверяют, чтобы она не препятствовала вращению мешалки в нем. В калориметрический сосуд наливают дистиллированную воду. Количество воды должно быть достаточным для того, чтобы полностью покрыть погружаемую в сосуд калориметрическую бомбу, и одинаковым при всех калориметрических опытах (масса указана в паспорте прибора). Постоянства массы добиваются, добавляя в сосуд или отливая из него дистиллированную воду. Калориметрический сосуд с водой и калориметрической бомбой взвешивают на весах с погрешностью не более $\pm 0,5$ г.

8.3.1.7 Устанавливают сосуд в гнездо калориметра. Подсоединяют контакты цепи зажигания, соединители нагревателя и закрывают гнездо крышкой

8.3.1.8 Перед началом измерений нагревают воду в оболочке калориметра при помощи нагревателей до значения температуры, указанной в ЭД.

8.3.1.9 Проводят калориметрический опыт в соответствии с ЭД.

8.3.1.10 После окончания опыта выключают калориметр, достают из него калориметрический сосуд с калориметрической бомбой. Открывают выходной клапан калориметрической бомбы и выпускают кислород, разбирают калориметрическую бомбу. Собирают остатки запальной проволоки и взвешивают их.

При отсутствии вкраплений сажи внутри калориметрической бомбы или несгоревшей навески, тонкой струйкой дистиллированной воды смывают содержимое внутренней поверхности калориметрической бомбы, тигля, внутренней поверхности крышки калориметрической бомбы и электродов в стеклянный лабораторный стакан. При этом стараются использовать минимальное количество смывной воды желательны 150 см³–200 см³. Стеклянной капельницей добавляют 2 – 3 капли 0,1 %-го спиртового раствора метилового красного индикатора и титруют 0,1 моль/дм³ раствором гидроксида. Измеряют объем раствора гидроксида, израсходованного на титрование, с целью определения поправки на образование азотной кислоты.

Калориметрическую бомбу с крышкой и тигель тщательно моют и ополаскивают дистиллированной водой, протирают сухой чистой тканью, хорошо впитывающей влагу или фильтровальной бумагой, и оставляют в разобранном виде до следующего опыта. Впускной и выпускной клапаны в крышке калориметрической бомбы не закрывают.

Если внутри калориметрической бомбы имеются вкрапления сажи или несгоревшая навеска, результат измерения считают недействительным и опыт повторяют.

8.3.1.11 ЭЭ отдельного градуировочного опыта C_i , Дж/°С, вычисляют по формуле

$$C_i = \frac{Q_{K-3} + Q_{ПР} + Q_{HNO_3}}{\Delta t}, \quad (1)$$

где Δt – подъем температуры с учетом поправки на теплообмен, снимаемый с экрана калориметра по результатам опыта, °С;

Q_{K-3} – количество энергии, выделившейся при сгорании навески бензойной кислоты К-3, Дж, рассчитывают по формуле (2);

$Q_{ПР}$ – количество энергии, выделившейся при сгорании запальной проволоки (учитывают, если для поджига используют сгораемую проволоку), Дж, рассчитывают по формуле (3);

Q_{HNO_3} – количество энергии, выделившейся при образовании и растворении в воде азотной кислоты, Дж, рассчитывают по формуле (5).

$$Q_{K-3} = q_{K-3} \cdot m_{K-3}, \quad (2)$$

где q_{K-3} – аттестованное значение удельной энергии сгорания навески бензойной кислоты К-3 в стандартных условиях (из паспорта), Дж/г;

m_{K-3} – масса навески бензойной кислоты К-3, г

$$Q_{ПР} = q_{ПР} \cdot m_{ПР}, \quad (3)$$

где $q_{ПР}$ – удельная энергия сгорания проволоки, Дж/г;

$m_{ПР}$ – масса сгоревшей проволоки, г, которую вычисляют по формуле

$$m_{ПР} = m' - m'', \quad (4)$$

где m' – масса проволоки перед сгоранием, г;

m'' – масса проволоки оставшейся после сгорания, г.

$$Q_{HNO_3} = q_{HNO_3} \cdot V, \quad (5)$$

где q_{HNO_3} – энергия образования и растворения 1 см³ 0,1 моль/дм³ раствора азотной кислоты, равная 5,8 Дж/см³;

V – объём 0,1 моль/дм³ раствора гидроксида, израсходованного на титрование см³.

Если условия сжигания отличаются от условий, указанных в паспорте бензойной кислоты К-3, проводят корректировку аттестованного значения удельной энергии сгорания в соответствии с паспортом бензойной кислоты К-3.

8.3.1.12 Среднее арифметическое из шести значений ЭЭ, которое принимают за значение ЭЭ калориметра \bar{C} , Дж/°С, рассчитывают по формуле

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^6 C_i}{6} \quad (6)$$

Значения энергетического эквивалента калориметра должно соответствовать требованиям, указанным в таблице А.1 приложения А.

8.3.2 Определение относительной погрешности определения энергетического эквивалента калориметра

8.3.2.1 Определяют относительную погрешность определения ЭЭ.

СКО определения ЭЭ S , Дж/°С, рассчитывают по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})^2}{N(N-1)}} \quad (7)$$

где N – количество опытов.

СКО определения ЭЭ с учетом погрешности бензойной кислоты К-3, S_{Σ} , Дж/°С, рассчитывают по формуле

$$S_{\Sigma} = \sqrt{\frac{\theta_c^2}{3} + S^2} \quad (8)$$

где θ_c – доверительные границы неисключенной систематической абсолютной погрешности бензойной кислоты К-3, кДж/кг, которые вычисляют по формуле

$$\theta_c = \frac{\delta_{K-3} \cdot \bar{C}}{100} \quad (9)$$

где δ_{K-3} – доверительные границы относительной погрешности бензойной кислоты К-3, %, которые вычисляют по формуле

$$\delta_{K-3} = \frac{\theta_{K-3}}{C_{K-3}} \cdot 100 \quad (10)$$

где θ_{K-3} – доверительные границы абсолютной погрешности аттестованного значения бензойной кислоты К-3, кДж/г.

Относительную погрешность определения ЭЭ, δ_{OC} , %, вычисляют по формуле

$$\delta_{OC} = \pm \frac{\Delta_c}{\bar{C}} \cdot 100 \quad (11)$$

где Δ_c – погрешность определения ЭЭ, Дж/°С, которую рассчитывают по формуле

$$\Delta_c = \pm K \cdot S_{\Sigma} \quad (12)$$

где K – коэффициент, вычисляемый по формуле

$$K = \frac{2,6 \cdot S + \theta}{S + \sqrt{\frac{\theta^2}{3}}} \quad (13)$$

где 2,6 – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности $P=0,95$ и числе опытов, равном $N=6$ по ГОСТ 8.207.

8.3.2.2 Результат определения ЭЭ считают удовлетворительным и полученное значение используют при определении энергии сгорания топлива, если относительная погрешность определения ЭЭ находится в пределах допустимых значений, указанным в таблице А.1 приложения А.

8.3.2.3 Если относительная погрешность определения ЭЭ выходит за пределы допустимых значений, выявляют и устраняют причины, влияющие на разброс показаний, и проводят новую серию измерений. Если повторная серия не дает удовлетворяющего результата, то калориметр признают негодным.

8.3.3 Определение относительной погрешности калориметра

8.3.3.1 Для определения относительной погрешности калориметра проводят по шесть сжиганий бензойной кислоты К-3 в каждой калориметрической бомбе в соответствии с [2]. Получают серию значений удельной энергии сгорания бензойной кислоты К-3 q_i калориметра.

8.3.3.2 Вычисляют удельную энергию сгорания бензойной кислоты К-3 q_i , кДж/кг, по формуле

$$q_i = \frac{\bar{C} \cdot \Delta t - Q_{\text{кор}} - Q_{\text{присл}}}{m_{\text{к-3}}}, \quad (14)$$

8.3.3.3 Полученные результаты значений q_i проверяют на соблюдение условия повторяемости.

Рассчитывают расхождение между результатами двух значений в первой, во второй и третьей паре Δq_i , кДж/кг

$$\Delta q_{12} = |q_1 - q_2|, \quad (15)$$

$$\Delta q_{23} = |q_2 - q_3|, \quad (16)$$

$$\Delta q_{34} = |q_3 - q_4|, \quad (17)$$

Абсолютное расхождение результатов двух значений в каждой паре не должно превышать предела повторяемости r , кДж/кг, который в соответствии с СТБ ИСО 5725-6 рассчитывают по формуле

$$r = 2,8 \cdot S_{\text{нормир}}, \quad (18)$$

$$S_{\text{нормир}} = \frac{S_{\text{случайн}} \cdot q_{\text{к-3}}}{100}, \quad (19)$$

где $S_{\text{нормир}}$ – допускаемое абсолютное СКО случайной составляющей погрешности калориметра, кДж/кг,

$S_{\text{случайн}}$ – допускаемое относительное СКО случайной составляющей погрешности калориметра, %.

Если условия повторяемости не выполняются, выявляют и устраняют причины, влияющие на разброс показаний, и опыт повторяют. При повторном не выполнении условия повторяемости калориметр бракуют.

Если абсолютное расхождение между результатами двух значений в каждой паре не превышает предела повторяемости r , то рассчитывают среднее арифметическое результатов двух последовательных значений удельной энергии сгорания \bar{q}_i , кДж/кг:

$$\bar{q}_1 = \frac{q_1 + q_2}{2}, \quad (20)$$

$$\bar{q}_2 = \frac{q_3 + q_4}{2}, \quad (21)$$

$$\bar{q}_3 = \frac{q_5 + q_6}{2}. \quad (22)$$

8.3.3.4 Относительную погрешность калориметра $\delta_{i,0}$, %, рассчитывают по формуле

$$\delta_{i,0} = \frac{\bar{q}_i - q_{i-1}}{q_{i-1}} \cdot 100, \quad (23)$$

За окончательный результат принимают максимальное из трех значений относительной погрешности $\delta_{i,0}$, %.

Значения предела допускаемой относительной погрешности калориметра должны соответствовать требованиям, указанным в таблице А.1 приложения А.

8.3.4 Определение относительного среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности калориметра

8.3.4.1 Рассчитывают СКО случайной составляющей погрешности калориметра, полученное в серии из шести измерений, кДж/кг:

$$S_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (q_i - \bar{q})^2}{N-1}}, \quad (24)$$

где N – число опытов, равное шести;

q – i -ое значение удельной энергии сгорания, кДж/кг;

\bar{q} – среднее арифметическое значений удельной энергии сгорания, кДж/кг, рассчитанное по формуле

$$\bar{q} = \frac{\sum_{i=1}^N q_i}{N}. \quad (25)$$

8.3.4.2 Относительное СКО случайной составляющей погрешности калориметра $S_{s,0}$, %, рассчитывают по формуле

$$S_{s,0} = \frac{S_s}{\bar{q}} \cdot 100 \quad (26)$$

8.3.4.3 Значения относительного СКО случайной составляющей погрешности калориметра должны соответствовать требованиям, указанным в таблице А.1 приложения А.

9 Оформление результатов поверки

9.1 Результаты поверки заносят в протокол, рекомендуемая форма которого приведена в приложениях Б, В.

9.2 При положительных результатах поверки калориметра на него наносят знак поверки и выдают свидетельство о поверке по форме, установленной [1].

9.3 При отрицательных результатах поверки калориметров выдают заключение о непригодности по форме, установленной [1].

Ранее нанесенный знак поверки подлежит уничтожению путем приведения его в состояние, непригодное для дальнейшего применения, предыдущее свидетельство о поверке прекращает свое действие.

Приложение А
(обязательное)
Обязательные метрологические требования к калориметру

Обязательные метрологические требования к калориметру приведены в таблице А.1.

Таблица А.1

Наименование	Значение
Значение энергетического эквивалента калориметра должно находиться в пределах, Дж/°С	10000 - 11000
Пределы допускаемой относительной погрешности при определении энергетического эквивалента калориметра, %	±0,1
Пределы допускаемой относительной погрешности калориметра, %	±0,1
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности калориметра, %	0,05

Приложение Б
(рекомендуемое)

Форма протокола первичной поверки
Протокол № _____ - _____

Поверки _____ наименование средства измерений
 Тип _____ № _____
 Принадлежащего _____ наименование организации
 Изготовитель _____ наименование изготовителя
 Дата проведения поверки _____
 Поверка проводится по _____ обозначение документа, по которому проводится поверка

Средства поверки

Таблица 1	Наименование, тип	Заводской номер

Условия поверки _____

Результаты поверки:

1 Внешний осмотр _____

2 Опробование _____

3 Определение метрологических характеристик

3.1 Определение энергетического эквивалента калориметра

Масса калориметрического сосуда с водой и бомбой, М, г: _____

Опыт 1

Дата измерений: _____

Исходные данные для расчета энергетического эквивалента:

Таблица 2	Характеристика	Значение
	Масса навески бензойной кислоты, $m_{к-з}$, г	
	Удельная энергия сгорания бензойной кислоты, $q_{к-з}$, Дж/г	
	Энергия выделившаяся при сгорании бензойной кислоты, $Q_{к-з}$, Дж	
	Масса сгоревшей проволоки, $m_{пр}$, г	
	Удельная энергия сгорания проволоки, $q_{пр}$, Дж/г	
	Энергия выделившаяся при сгорании проволоки, $Q_{пр}$, Дж	
	Объем 0,1 моль/дм ³ раствора гидроокиси натрия, V, см ³	
	Удельная энергия образования и растворения 1 см ³ 0,1 моль/дм ³ раствора HNO ₃ , q_{HNO_3} , Дж/см ³	
	Подъем температуры с учетом поправки на теплообмен, Δt , °C	

Расчет энергетического эквивалента C_1 , Дж/°C:

$$C_1 = \frac{Q_{к-з} + Q_{пр} + Q_{HNO_3}}{\Delta t} = \text{_____ Дж/°C.}$$

Опыт 2

Дата измерений: _____

Исходные данные для расчета энергетического эквивалента:

Таблица 3

Характеристика	Значение
Масса навески бензойной кислоты, $m_{к-з}$, г	
Удельная энергия сгорания бензойной кислоты, $q_{к-з}$, Дж/г	
Энергия выделившаяся при сгорании бензойной кислоты, $Q_{к-з}$, Дж	
Масса сгоревшей проволоки, $m_{пр}$, г	
Удельная энергия сгорания проволоки, $q_{пр}$, Дж/г	
Энергия выделившаяся при сгорании проволоки, $Q_{пр}$, Дж	
Объем 0,1 моль/дм ³ раствора гидроксида натрия, V , см ³	
Удельная энергия образования и растворения 1 см ³ 0,1 моль/дм ³ раствора HNO ₃ , q_{HNO_3} , Дж/см ³	
Подъем температуры с учетом поправки на теплообмен Δt , °C	

Расчет энергетического эквивалента C_2 , Дж/°C:

$$C_2 = \frac{Q_{к-з} + Q_{пр} + Q_{HNO_3}}{\Delta t} = \text{_____ Дж/°C.}$$

Опыт 3

Дата измерений:

Исходные данные для расчета энергетического эквивалента:

Таблица 4

Характеристика	Значение
Масса навески бензойной кислоты, $m_{к-з}$, г	
Удельная энергия сгорания бензойной кислоты, $q_{к-з}$, Дж/г	
Энергия выделившаяся при сгорании бензойной кислоты, $Q_{к-з}$, Дж	
Масса сгоревшей проволоки, $m_{пр}$, г	
Удельная энергия сгорания проволоки, $q_{пр}$, Дж/г	
Энергия выделившаяся при сгорании проволоки, $Q_{пр}$, Дж	
Объем 0,1 моль/дм ³ раствора гидроксида натрия, V , см ³	
Удельная энергия образования и растворения 1 см ³ 0,1 моль/дм ³ раствора HNO ₃ , q_{HNO_3} , Дж/см ³	
Подъем температуры с учетом поправки на теплообмен, Δt , °C	

Расчет энергетического эквивалента C_3 , Дж/°C:

$$C_3 = \frac{Q_{к-з} + Q_{пр} + Q_{HNO_3}}{\Delta t} = \text{_____ Дж/°C.}$$

Опыт 4

Дата измерений:

Исходные данные для расчета энергетического эквивалента:

Таблица 5

Характеристика	Значение
Масса навески бензойной кислоты, $m_{к-з}$, г	
Удельная энергия сгорания бензойной кислоты, $q_{к-з}$, Дж/г	
Энергия выделившаяся при сгорании бензойной кислоты, $Q_{к-з}$, Дж	
Масса сгоревшей проволоки, $m_{пр}$, г	
Удельная энергия сгорания проволоки, $q_{пр}$, Дж/г	
Энергия выделившаяся при сгорании проволоки, $Q_{пр}$, Дж	
Объем 0,1 моль/дм ³ раствора гидроксида натрия, V , см ³	
Удельная энергия образования и растворения 1 см ³ 0,1 моль/дм ³ раствора HNO ₃ , q_{HNO_3} , Дж/см ³	
Подъем температуры с учетом поправки на теплообмен, Δt , °C	

Расчет энергетического эквивалента C_4 , Дж/°С:

$$C_4 = \frac{Q_{K-3} + Q_{пр} + Q_{HNO_3}}{\Delta t} = \text{_____ Дж/°С.}$$

Опыт 5

Дата измерений:

Исходные данные для расчета энергетического эквивалента:

Таблица 6

Характеристика	Значение
Масса навески бензойной кислоты, m_{K-3} , г	
Удельная энергия сгорания бензойной кислоты, q_{K-3} , Дж/г	
Энергия выделившаяся при сгорании бензойной кислоты, Q_{K-3} , Дж	
Масса сгоревшей проволоки, $m_{пр}$, г	
Удельная энергия сгорания проволоки, $q_{пр}$, Дж/г	
Энергия выделившаяся при сгорании проволоки, $Q_{пр}$, Дж	
Объем 0,1 моль/дм ³ раствора гидроксида натрия, V , см ³	
Удельная энергия образования и растворения 1 см ³ 0,1 моль/дм ³ раствора HNO ₃ , q_{HNO_3} , Дж/см ³	
Подъем температуры с учетом поправки на теплообмен, Δt , °С	

Расчет энергетического эквивалента C_5 , Дж/°С:

$$C_5 = \frac{Q_{K-3} + Q_{пр} + Q_{HNO_3}}{\Delta t} = \text{_____ Дж/°С.}$$

Опыт 6

Дата измерений:

Исходные данные для расчета энергетического эквивалента:

Таблица 7

Характеристика	Значение
Масса навески бензойной кислоты, m_{K-3} , г	
Удельная энергия сгорания бензойной кислоты, q_{K-3} , Дж/г	
Энергия выделившаяся при сгорании бензойной кислоты, Q_{K-3} , Дж	
Масса сгоревшей проволоки, $m_{пр}$, г	
Удельная энергия сгорания проволоки, $q_{пр}$, Дж/г	
Энергия выделившаяся при сгорании проволоки, $Q_{пр}$, Дж	
Объем 0,1 моль/дм ³ раствора гидроксида натрия, V , см ³	
Удельная энергия образования и растворения 1 см ³ 0,1 моль/дм ³ раствора HNO ₃ , q_{HNO_3} , Дж/см ³	
Подъем температуры с учетом поправки на теплообмен, Δt , °С	

Расчет энергетического эквивалента C_6 , Дж/°С:

$$C_6 = \frac{Q_{K-3} + Q_{пр} + Q_{HNO_3}}{\Delta t} = \text{_____ Дж/°С.}$$

Расчет среднего арифметического энергетического эквивалента калориметра

Таблица 8

Номера опыта (i)	Дата проведения измерений	Значение энергетического эквивалента, С, Дж/°С
1		
2		
3		
4		
5		
6		
Среднее арифметическое, \bar{C}		
Значение энергетического эквивалента должно находиться в пределах, Дж/°С		10000-11000

Вывод:

3.2 Определение относительной погрешности определения энергетического эквивалента калориметра

СКО определения ЭЭ

$$S = \sqrt{\frac{\sum (C_i - \bar{C})^2}{N(N-1)}} = \text{Дж/°С.}$$

Доверительные границы неисключенной систематической погрешности

$$\theta_C = \frac{\delta_{K-3} \bar{C}}{100} = \text{Дж/°С.}$$

Доверительные границы относительной погрешности бензойной кислоты К-3

$$\delta_{K-3} = \frac{\theta_{K-3}}{q_{K-3}} \cdot 100 = \text{‰.}$$

Суммарное СКО результата определения ЭЭ с учетом погрешности бензойной кислоты К-3

$$S_{\Sigma} = \sqrt{\frac{\theta^2}{3} + S^2} = \text{Дж/°С.}$$

Коэффициент K

$$K = \frac{2.6 \cdot S + \theta_C}{S + \sqrt{\frac{\theta_C^2}{3}}} =$$

Погрешность определения ЭЭ

$$\Delta_C = \pm K \cdot S_{\Sigma} = \text{Дж/°С.}$$

Относительная погрешность определения ЭЭ

$$\chi_{\Sigma} = \pm \frac{\Delta_C}{\bar{C}} \cdot 100\% = \text{‰.}$$

Пределы допускаемой относительной погрешности при определении энергетического эквивалента калориметра $\pm 0,1\%$.

Вывод:

Заключение:

Свидетельство о поверке (заключение о непригодности) № _____

Поверитель _____
подпись

расшифровка подписи

Приложение В
(рекомендуемое)

Форма протокола последующей поверки
Протокол № _____ - _____

Поверки _____
наименование средства измерений

Тип _____ № _____

Принадлежащего _____
наименование организации

Изготовитель _____
наименование изготовителя

Дата проведения поверки _____

Поверка проводится по _____
обозначение документа, по которому проводится поверка

Средства поверки	
Наименование, тип	Заводской номер

Условия поверки _____

Результаты поверки:

1 Внешний осмотр _____

2 Опробование _____

3 Определение метрологических характеристик

3.1 Определение предела допускаемой относительной погрешности калориметра

Энергетический эквивалент $C = \text{_____ Дж/}^\circ\text{C}$

Относительная погрешность определения энергетического эквивалента $\sigma_r = \text{_____ \%}$

Определение относительной погрешности калориметра

Масса калориметрического сосуда с водой и бомбой $M = \text{_____ г.}$

Количество теплоты, выделившейся при сгорании бензойной кислоты

Номер опыта	Дата поверки	Масса навески, $m_{\text{нав}}$, г	Энергетический эквивалент C , Дж/°C	Подъем температуры с учетом поправки на теплообмен Δt , °C	$C \cdot \Delta t$, Дж
1					
2					
3					
4					
5					
6					

Количество теплоты, выделившаяся при сгорании запальной проволоки

Номер опыта	Масса проволоки перед сгоранием, m , г	Масса проволоки оставшейся после сгорания, m , г	Масса сгоревшей проволоки, $m_{сгор}$, г	Удельная энергия сгорания проволоки, $q_{сгор}$, Дж/г	Энергия, выделившаяся при сгорании проволоки, Q , Дж
1					
2					
3					
4					
5					
6					

Количество теплоты, выделившаяся при образовании и растворении в воде азотной кислоты и измеренное значение удельной энергии сгорания

Номер опыта	Объем 0,1 моль/дм ³ раствора гидроксида, V , см ³	Удельная энергия образования и растворения 0,1 моль/дм ³ раствора азотной кислоты q_{HNO_3} , Дж/см ³	Энергия, выделившаяся при образовании и растворении в воде азотной кислоты, Q_{HNO_3} , Дж	Измеренное значение удельной энергии сгорания, q , кДж/кг
1				
2				
3				
4				
5				
6				

Относительная погрешность калориметра

Номер опыта	Измеренное значение удельной энергии горения, q_i , кДж/кг	Среднее арифметическое удельной энергии сгорания, $\bar{q}_1, \bar{q}_2, \bar{q}_3$, кДж/кг	Аттестованное значение удельной энергии сгорания меры, $q_{к-э}$, кДж/кг	Относительная погрешность калориметра в паре, $\delta_{1,2}, \delta_{2,3}, \delta_{3,1}$, %	Максимальная относительная погрешность калориметра, δ_{max} , %
1					
2					
3					
4					
5					
6					

Допускаемая относительная погрешность калориметра, %, не более

$\Delta q_{12} = |q_1 - q_2| = \text{_____ кДж/кг};$
 $\Delta q_{23} = |q_2 - q_3| = \text{_____ кДж/кг};$
 $\Delta q_{31} = |q_3 - q_1| = \text{_____ кДж/кг};$
 Предел повторяемости $r = \text{_____ кДж/кг}.$

Относительное среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности калориметра

Номер опыта	Измеренное значение удельной энергии сгорания, q_i , кДж/кг	$q_i - \bar{q}$, кДж/кг	$(q_i - \bar{q})^2$, (кДж/кг) ²	СКО случайной составляющей погрешности, S_x , кДж/кг	Относительное СКО случайной составляющей погрешности, S_x / \bar{q} , %
1					
2					
3					
4					
5					
6					
$\bar{q} =$		$\sum_{i=1}^6 (q_i - \bar{q})^2 =$			

Допускаемое относительное СКО случайной составляющей погрешности калориметра, %, не более

Заключение _____

Свидетельство о поверке (заключение о непригодности) № _____

Поверитель _____
подпись

расшифровка подписи

Библиография

- [1] Правила осуществления метрологической оценки в виде работ по государственной поверке средств измерений.
Утверждены постановлением Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь от 21 апреля 2021 г. № 40.
- [2] ПиРЭ 100270996.018 Калориметр бомбовый изопериболический БИК 100.
Паспорт и руководство по эксплуатации

Лист регистрации изменений

Изм.	Номера листов (страниц)				Всего листов (страниц) в докум.	№ докум.	Входящий № сопроводит. докум. и дата	Подпись	Дата
	измененных	замененных	новых	аннулированных					
I		2-14		-	13				18.12.2004
A		1-14	15-21	-	19				18.12.2004

1 н/вс