

中华人民共和国国家标准

石油产品热值测定法

Petroleum products—Determination  
of heat of combustion

GB/T 384—81  
(1988年确认)

代替 GB 384—64

本方法适用于以量热计氧弹测定不含水的石油产品（汽油、喷气燃料、柴油和重油等）的总热值及净热值。

1 弹热值测定法

1.1 方法概要

将试样装在氧弹内的小皿中，用易燃而不透气的胶片封闭起来，或把试样封闭在聚乙烯管制成的安瓿中，使试样在压缩氧气中燃烧，以测定其燃烧时所发生的热值（弹热值），作为总热值与净热值的测定基础。

1.2 仪器与材料

1.2.1 仪器：

1.2.1.1 测定热值的量热计设备及附件，应符合热值测定的各项要求。

1.2.1.2 量热计小皿（以后简称小皿）图1，不锈钢制成。

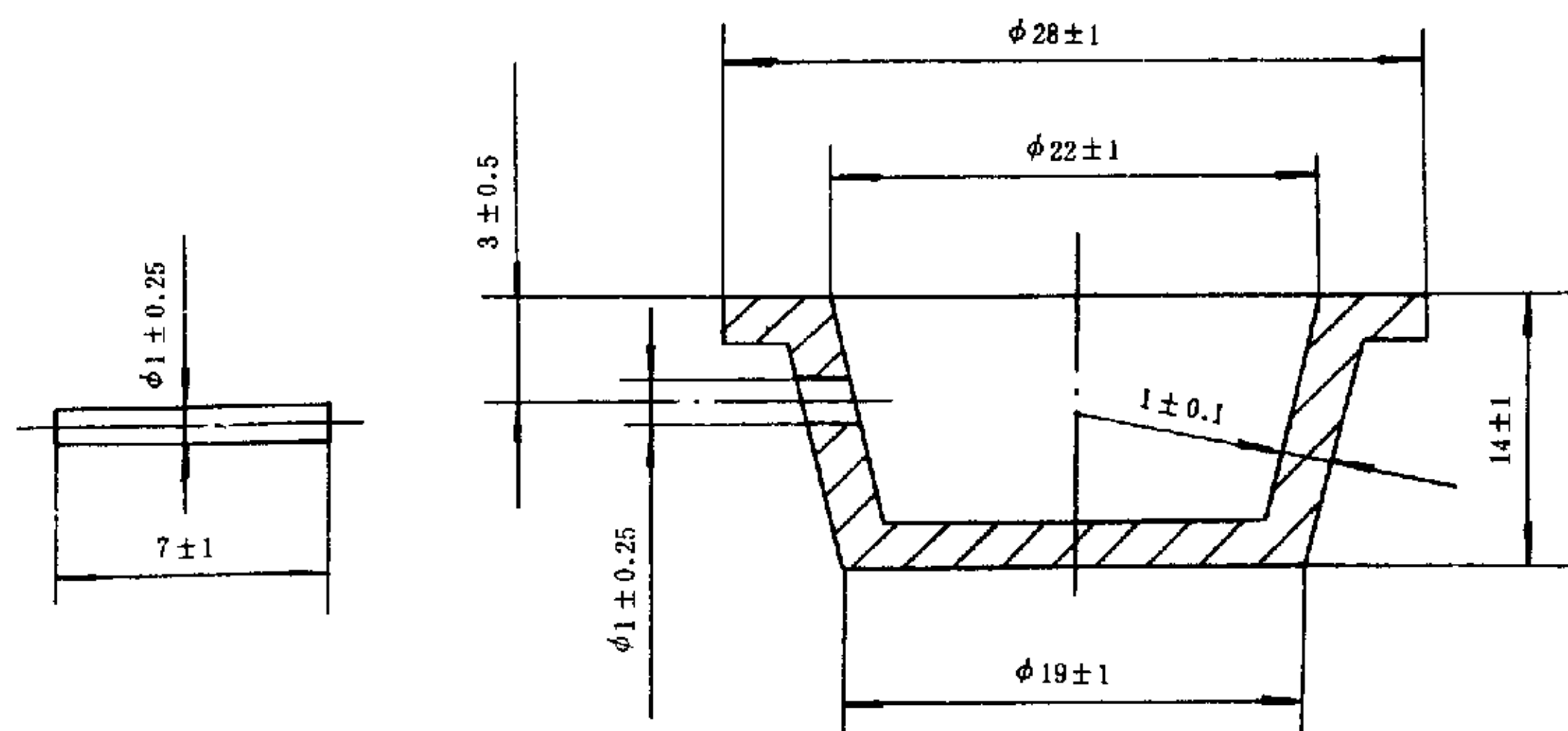


图 1

1.2.1.3 瓷或玻璃制的平盘（可以用平底、直径为100~200毫米的浅结晶皿或表面皿），供制备胶片用。

1.2.1.4 金属钳。

1.2.1.5 吸液管：1毫升。

1.2.1.6 秒表。

1.2.1.7 注射器。

1.2.1.8 分析天平和重负荷的5公斤天平。

1.2.1.9 容量瓶：2000毫升和1000毫升。

1.2.2 材料：

- 1.2.2.1 内径为4毫米的聚乙烯塑料管（供制备安瓿封样用）。
- 1.2.2.2 导火线：直径不大于0.2毫米的镍-铬合金、铜线或其他导火线，截成长60~120毫米（视氧弹内附件结构及导火线系统而定）的等分线段，称量由10~15根组成的线束，以测定每一根金属线的重量。
- 1.2.2.3 瓶装压缩氧气：其中不应含有氢气及其他易燃杂物，不许使用电解氧气。
- 1.2.3 对实验室、设备及材料的特殊要求：
- 1.2.3.1 热值的测定应在一个单独的房间内进行，房间要背阳，并应具有双层严密的门窗，以保证室内温度稳定（温度波动不应超过 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ）。房间内不应有影响燃烧热测定的加热装置。在试验进行时，试验室禁止通风。
- 1.2.3.2 量热计搅拌器的转动速度，应保证能迅速搅拌容器中的水，且不发生飞溅现象。同时因搅拌而产生的温度升高，每10分钟不得超过 $0.01^{\circ}\text{C}$ 。为了达到这一目的，搅拌器每分钟的转数为：垂直搅拌的不应少于50转；螺旋桨式的不应少于400转。
- 1.2.3.3 应使用一般量热温度计或贝克曼温度计（分度为 $0.01^{\circ}\text{C}$ ）。此温度计需经国家计量机关作每 $1^{\circ}\text{C}$ 的检查，其校正误差应不大于 $0.005^{\circ}\text{C}$ 。
- 1.2.3.4 读取温度的示值时，应利用放大6~9倍及焦距0.5~1.0米的短焦距视镜或双眼放大镜或双重放大镜。此镜应固定在一特殊的支架上，并能在垂直的支柱上自由移动，同时不变更其严格的水平位置。不许将放大镜固定在温度计上。
- 1.2.3.5 在氧弹电极的环上应留一开口，以固定量热计小皿于环上。
- 1.2.3.6 引火时用低于12伏特的电压。为了避免导火线的发热而带来的多余热量，在燃烧胶片及试样时，其通电时间不应超过1秒。最好在电路上串联一指示灯，以便观察点火情况。在电路上的电压有很大波动时，量热计上的电源最好用直流电。
- 1.2.3.7 带减压阀的氧气压力表的分压指示范围为0~60或0~75公斤力/厘米<sup>2</sup>，供弹内装满氧气时测定弹中的压力用。

氧弹、压力表及氧气连接管（用直径1~1.5毫米的无缝铜管），根据需要，须经静水压检查，且一年不能少于一次。氧弹应以100公斤力/厘米<sup>2</sup>压力检验。

- 1.2.3.8 装压缩氧气用具的连接部分严禁涂润滑油脂。如氧弹及氧气连接仪器在试验或搬运时沾了润滑油或其他油类而显有油污，则应先用汽油小心洗涤，然后再用乙醇或乙醚洗涤。
- 1.2.3.9 在用压缩氧气操作时，必须遵守操作规程。

### 1.3 试剂

- 1.3.1 丙酮：化学纯，做胶片溶剂。
- 1.3.2 二等量热标准苯甲酸，热值专用，需经中国计量科学研究院委托的工厂检定，并附有证书（也可以使用标准异辛烷，由中国计量科学研究院提供）。
- 1.3.3 氢氧化钠：化学纯，配成0.1N溶液。
- 1.3.4 酚酞：配成1%乙醇溶液。

### 1.4 量热计水值的测定

- 1.4.1 采用在氧弹中燃烧一定量的标准苯甲酸或标准异辛烷，测量由其燃烧所产生的热量而引起量热计温度变化的方法，来确定量热计的水值。量热计温度升高 $1^{\circ}\text{C}$ 所需要的热量（卡），即水值以卡/ $^{\circ}\text{C}$ 表示。

量热计由量热容器及其中的水、氧弹、搅拌器及温度计等（在浸入状态下）所组成。

- 1.4.2 在进行测定前，必须将容器擦干，再将蒸馏水倒入量热计中，称准至 $\pm 0.5$ 克，如果测量始终在同一温度范围内进行（温度变化在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内），水也可用容量瓶测量。装入水的数量应使氧弹浸没水中至进气阀门的锁紧螺母的 $2/3$ 处。以后试验试样时，均使用相同数量的水。
- 1.4.3 在量热容器装入量热计外壳前，量热容器内的水温应较外壳内的水温低 $1\sim 2.0^{\circ}\text{C}$ 。将盛有水

的容器置于量热计外壳中绝缘的底座上。

**1.4.4** 将  $1 \pm 0.1$  克压紧的苯甲酸片，在预先称重的小皿中称准至  $0.0002$  克（标准苯甲酸在压片前，要在装有浓硫酸或五氧化二磷的干燥器内干燥 24 小时以上）。导火线压在苯甲酸片内，留出两端。如使用棉线引火，也可以不压导火线。

注：如果用标准异辛烷测定量热计水值，可以用聚乙烯塑料安瓿或玻璃安瓿封样。

**1.4.5** 用吸液管向氧弹中准确注入 1 毫升蒸馏水，将装有苯甲酸的小皿固定在氧弹电极的环上，使塞通过环的开口，并将导火线的两端分别接在电极上，然后将氧弹拧紧。小心地由进口阀的管将氧气充入弹内至  $30 \sim 32$  公斤力/厘米<sup>2</sup> 的压力，且不使空气由氧弹中排出。

**1.4.6** 将氧弹小心地沉入盛有水的量热容器中勿使水量损失，使导线接于氧弹电极上，再将搅拌器及温度计插入水中，盖好盖，然后开动搅拌器。温度计及搅拌器不应接触氧弹及量热容器的壁。温度计的水银球中心位于氧弹高度的  $1/2$  处。搅拌器的搅拌部分不应露出水面。让设备平衡 5 分钟后开始量热试验。

**1.4.7** 量热试验分为三期：

“初期”——在燃烧试样之前进行。在试验初期的温度条件下，观察及计算量热计与周围环境的换热作用；

“主期”——在此时间内试样开始燃烧，向量热计传导燃烧热；

“终期”——在主期后接着进行，其作用与初期相同，是在试验终了的温度条件下，观察和计算换热作用。

设备温度达到平衡后，记下试验的初期温度，开始初期读温，每分钟读取一次，共读 5 次，读准至  $0.001^\circ\text{C}$ 。在读初期末次温度时，通上电流，然后进行主期读温，再进行终期读温，每半分钟读取一次，每次读温都读准至  $0.001^\circ\text{C}$ 。

为了克服毛细管妨碍水银凸面的均匀上升，应在每次读温之前，开动温度计振动器振动或用末端套有橡皮管的细棒轻敲温度计（在“主期”温度迅速上升时的读温除外）。

在主期中，当量热计中的水温不再上升，开始恒定或下降时的前一点作为主期的终点，主期一般为 14 个半分钟左右。紧接着为终期第一次，终期读数共 10 次，弹热值测定结果的记录举例见表 3、表 4。

**1.4.8** 试验终了后，关上电动机，取出温度计，将氧弹从量热器中取出，小心地慢慢打开排气阀，并以均匀的速度放出弹中的气体，这一操作过程要求不少于 1 分钟。然后打开和取下氧弹的盖，检查氧弹内部燃烧是否完全，如发现有未燃烧的样品或油烟沉积物，则该试验报废。

**1.4.9** 用蒸馏水洗涤氧弹内部、小皿及排气阀，并将全部洗涤液收集在锥形烧瓶中，用手洗涤的水应为  $150 \sim 200$  毫升。

**1.4.10** 计算量热计的水值测定结果时，应注意硝酸在水中生成及溶解的热量修正数。用  $0.1\text{N}$  氢氧化钠溶液滴定氧弹的洗涤液，测定其生成的硝酸量。为此，将装有洗涤液的烧杯用表面皿盖上，加热至沸腾并煮沸 5 分钟。然后加入酚酞指示剂 2 滴，用  $0.1\text{N}$  氢氧化钠溶液滴定至呈现不消失的玫瑰色为止。

**1.4.11** 量热计的水值  $K$ （卡/ $^\circ\text{C}$ ）按式（1）计算：

$$K = \frac{Q \cdot G + Q_1 \cdot G_1 + 1.43V \cdot R}{[(t_n + h) - (t_0 + h_0) + \Delta t] H} \dots\dots\dots (1)$$

式中： $Q$ ——标准苯甲酸或标准异辛烷的燃烧热（见所用标准试剂商标提供的数据），卡/克；

$G$ ——标准苯甲酸或标准异辛烷的重量，克；

$Q_1$ ——导火线的燃烧热（见表 1），卡/克；

$G_1$ ——导火线的重量，克；

1.43——相当于每 1 毫升  $0.1\text{N}$  氢氧化钠溶液中和硝酸所发出的热量，卡/毫升；