

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ
35076—
2024

ГАЗ ПРИРОДНЫЙ

Методы определения объемной теплоты сгорания

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2024

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 52 «Природный и сжиженные газы»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 31 мая 2024 г. № 173-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узбекское агентство по техническому регулированию

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 июня 2024 г. № 884-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 35076—2024 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2025 г. с правом досрочного применения

5 ВЗАМЕН ГОСТ 10062—75, ГОСТ 27193—86

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2024



В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины, определения, обозначения и сокращения	3
4 Общие положения	4
5 Методика измерений объемной теплоты сгорания газа с использованием калориметра газового непрерывного действия	6
5.1 Сущность метода	6
5.2 Средства измерений, стандартные образцы и вспомогательное оборудование	7
5.3 Условия проведения измерений, требования безопасности и квалификации персонала	8
5.4 Отбор и хранение проб газа	9
5.5 Подготовка к проведению измерений	9
5.6 Проведение измерений	10
5.7 Обработка результатов измерений	10
6 Методика измерений объемной теплоты сгорания газа с использованием калориметра сжигания с бомбой	11
6.1 Сущность метода	11
6.2 Средства измерений, стандартные образцы и вспомогательное оборудование	11
6.3 Реактивы и материалы	13
6.4 Условия проведения измерений, требования безопасности и квалификации персонала	13
6.5 Отбор и хранение проб газа	14
6.6 Подготовка к проведению измерений	14
6.7 Проведение измерений ОТС газа в калориметрической бомбе	18
6.8 Анализ продуктов сгорания	18
6.9 Обработка результатов измерений	19
7 Оформление результатов измерений	22
8 Контроль точности результатов измерений	22
Приложение А (обязательное) Определение влажности газа	24
Приложение Б (справочное) Примеры межгосударственных стандартных образцов для газовой калориметрии	25
Приложение В (обязательное) Реактивы и материалы для бомбовой калориметрии	26
Приложение Г (справочное) Пересчет массы бензойной кислоты марки К-3 на объем сжигаемого метана для бомбовых калориметров с программой вычисления энергетического эквивалента по бензойной кислоте	28
Приложение Д (справочное) Формулы для пересчета ОТС газов на другие условия измерений и размерность	29
Библиография	30

Введение

В основу настоящего стандарта положена аттестованная Методика измерений объемной теплоты сгорания природного газа с применением калориметра сжигания с бомбой (свидетельство об аттестации № 2190/202-RA.RU.310494—2023 от 8 сентября 2023 г.), внесенная в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации (регистрационный номер ФР.1.32.2023.46800).

Поправка к ГОСТ 35076—2024 Газ природный. Методы определения объемной теплоты сгорания

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Приложение Г, формула (Г.1)	$m_{\text{бк}} = \frac{V_6 \cdot F \cdot H_{S,V}^{\text{ref}}}{q_{\text{бк}}} \cdot 10^{-3}$	$m_{\text{бк}} = \frac{V_6 \cdot F \cdot H_{S,V}^{\text{ref}}}{q_{\text{бк}}} \cdot 10^3$

(ИУС № 5 2025 г.)

ГАЗ ПРИРОДНЫЙ

Методы определения объемной теплоты сгорания

Natural gas. Methods for measurement of volumetric combustion heat

Дата введения — 2025—01—01
с правом досрочного применения**1 Область применения**

1.1 Настоящий стандарт распространяется на следующие виды газообразного топлива с низшей объемной теплотой сгорания от 30 МДж/м³ до 52,5 МДж/м³ (от 7165 до 12540 ккал/м³):

- природный газ;
- попутный нефтяной газ, синтетические газы и другие смеси углеводородных газов, по составу подобные или заменяющие природный газ, например имитаторы природного газа.

Примечание — Объем газа приводят к стандартным условиям измерений по ГОСТ 34770.

1.2 Настоящий стандарт устанавливает calorиметрические методы измерения объемной теплоты (энергии) сгорания газообразного топлива, указанного в 1.1.

1.3 Настоящий стандарт предназначен для применения при оценке качества газообразного топлива (далее — газ).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.547 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений влажности газов

ГОСТ 83 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 450 Кальций хлористый технический. Технические условия

ГОСТ 949 Баллоны стальные бесшовные на рабочее давление не более 30,0 МПа (305,9 кгс/см²) вместимостью не более 100 л для транспортировки, хранения и использования газов. Технические условия

ГОСТ 1277 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 2179 Проволока из никеля и кремнистого никеля. Технические условия

ГОСТ 2405 Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напорометры, тягомеры и тягонапорометры.

Общие технические условия

ГОСТ 2603 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 2939 Газы. Условия для определения объема

ГОСТ 3118 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4108 Реактивы. Барий хлорид 2-водный. Технические условия

ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

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

ГОСТ 4919.2 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов
ГОСТ 5307 Проволока константановая. Технические условия
ГОСТ 5583 (ИСО 2046—73) Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия
ГОСТ 6309 Нитки швейные хлопчатобумажные и синтетические. Технические условия
ГОСТ 6651 Государственная система обеспечения единства измерений. Термопреобразователи сопротивления из платины, меди и никеля. Общие технические требования и методы испытаний
ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия¹⁾
ГОСТ 8505 Нефрас-С 50/170. Технические условия
ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
ГОСТ 9285 (ИСО 992—75, ИСО 995—75, ИСО 2466—73) Калия гидрат окиси технический. Технические условия
ГОСТ 9293 Азот газообразный и жидкий. Технические условия
ГОСТ 9731 Баллоны стальные бесшовные большого объема для газов $P_r \leq 24,5$ МПа (250 кгс/см²). Технические условия
ГОСТ 12026 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия
ГОСТ 18300 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия²⁾
ГОСТ 18389 Проволока из платины и ее сплавов. Технические условия
ГОСТ 20060 Газ природный. Определение температуры точки росы по воде
ГОСТ 24363 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 25794.1 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования
ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 29251 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 30319.1 Газ природный. Методы расчета физических свойств. Общие положения
ГОСТ 31369 (ИСО 6976:2016) Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава
ГОСТ 31370 (ИСО 10715:2022) Газ природный. Руководство по отбору проб
ГОСТ 34711 Газ природный. Определение массовой концентрации водяных паров
ГОСТ 34770 Газ природный. Стандартные условия измерения и вычисления физико-химических свойств
ГОСТ 34807 Газ природный. Методы расчета температуры точки росы по воде и массовой концентрации водяных паров
ГОСТ OIML R 76-1—2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (www.eurasia.org) или по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

¹⁾ В Российской Федерации действует ГОСТ Р 58144—2018 «Вода дистиллированная. Технические условия».

²⁾ В Российской Федерации действует ГОСТ Р 55878—2013 «Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия».

3 Термины, определения, обозначения и сокращения

3.1 В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 высшая теплота сгорания (газа) при постоянном давлении: Количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании в воздухе или кислороде определенного количества газа таким образом, что давление p_1 , при котором протекает реакция, остается постоянным, а все продукты сгорания принимают ту же температуру t_1 , что и температура исходных реагентов, при этом все продукты находятся в газообразном состоянии, за исключением воды, которая конденсируется при t_1 .

3.1.2 высшая теплота сгорания (газа) при постоянном объеме: Количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании определенного количества газа в калориметрической бомбе в среде сжатого кислорода в установленных ГОСТ 2939 условиях, при этом продукты сгорания находятся в газообразном состоянии, за исключением воды, образующейся при сгорании и конденсирующейся в жидкость.

3.1.3 газовый калориметр (непрерывного действия): Средство измерений объемной теплоты сгорания газов и их смесей при постоянном давлении в непрерывном (поточном) режиме.

3.1.4 калориметр сжигания с бомбой (бомбовый калориметр): Средство измерений удельной и объемной энергии (теплоты) сгорания твердых, жидких и газообразных топлив при постоянном объеме в калориметрической бомбе.

3.1.5 (калориметрическая) бомба: Компонент бомбового калориметра, представляющий собой герметично закрываемый металлический сосуд, в котором производится сжигание пробы газа в среде сжатого кислорода посредством подачи электрической энергии на внутренние элементы запала пробы (электроды, запальную проволоку, снабженную при необходимости хлопчатобумажной нитью).

3.1.6 низшая теплота сгорания (газа) при постоянном давлении: Количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании в воздухе или кислороде определенного количества газа таким образом, что давление p_1 , при котором протекает реакция, остается постоянным, а все продукты сгорания принимают ту же температуру t_1 , что и температура исходных реагентов, при этом все продукты находятся в газообразном состоянии.

3.1.7 природный газ: Газообразная смесь, добытая из всех видов месторождений (залей) углеводородного сырья, состоящая преимущественно из метана и содержащая более тяжелые углеводороды, азот, диоксид углерода, водяные пары, серосодержащие соединения, инертные газы, а также следовые количества других компонентов.

Примечание — Компонентный состав природного газа выражают в молярных или объемных долях. Типичные диапазоны содержания компонентов приведены в ГОСТ 30319.1, ГОСТ 31369.

3.1.8 рабочий диапазон измерений (газового калориметра): Диапазон (поддиапазон) измерений конкретного экземпляра калориметра с границами, находящимися внутри полного диапазона измерений калориметра и устанавливающимися исходя из специфики его работы с учетом теплотехнических характеристик газа.

Примечание — Границы рабочего диапазона измерений определяют, как правило, при вводе калориметра в эксплуатацию. Данные границы не должны выходить за рамки границ полного диапазона измерений прибора.

3.1.9 рабочее состояние (газа): Состояние, характеризующее наличием в газе паров воды, обеспечивающих определенную влажность газа в условиях проведения измерений.

3.1.10 стандартные условия сгорания (газа): Условия сгорания, характеризующиеся нормированной температурой t_1 и давлением p_1 , принятыми за условия сжигания газа.

Примечание — В соответствии с ГОСТ 34770 в странах — участниках Соглашения стандартными условиями сгорания приняты $t_1 = 25\text{ °C}$ ($T_1 = 298,15\text{ K}$), $p_1 = 101,325\text{ кПа}$.

3.1.11 стандартные условия измерений (теплоты сгорания газа): Условия измерений, характеризующиеся нормированной температурой $t_{с.у.}$ и давлением $p_{с.у.}$, принятыми за условия определения количества (объема) сжигаемого газа.

Примечание — В соответствии с ГОСТ 34770 в странах — участниках Соглашения стандартными условиями измерений приняты $t_{с.у.} = 20\text{ °C}$ ($293,15\text{ K}$), $p_{с.у.} = 101,325\text{ кПа}$ и влажность газа, равная нулю. При необходимости пересчета измеренной при одних условиях теплоты сгорания к другим условиям вычисления следует проводить по ГОСТ 31369.

3.1.12 токовый выход: Компонент калориметра, реализующий унифицированный аналоговый выходной сигнал постоянного тока (как правило, от 4 до 20 мА), величина которого изменяется пропорционально измеряемой калориметром величине.

3.1.13 цифровой индикатор: Компонент калориметра (встроенный дисплей) либо программно связанный с калориметром персональный компьютер, предназначенный для визуального отображения измерительной информации.

3.1.14 энергетический эквивалент (бомбового калориметра): Основной параметр калориметра, характеризующий теплоемкость калориметрической системы.

Примечание — Энергетический эквивалент калориметрической системы определяют как количество энергии, необходимое для подъема температуры данной системы на 1 °С (допускается измерять температуру в условных единицах, Омах, Вольтах и т. п.).

3.2 В настоящем стандарте применены обозначения показателей согласно [1], а также следующие обозначения:

- $H_{S,V}$ — высшая теплота сгорания газа при постоянном объеме;
- $H_{S,P}$ — высшая теплота сгорания газа при постоянном давлении;
- $H_{i,P}$ — низшая теплота сгорания газа при постоянном давлении.

Верхние индексы:

ref — опорное значение;

s — сухое состояние;

p — рабочее состояние.

Нижние индексы:

H — объемная теплота сгорания, соответствующая значению аналогового выходного сигнала постоянного тока (токового выхода);

S — высшая объемная теплота сгорания;

i — низшая объемная теплота сгорания;

V — объем;

P — давление;

(*i*) — порядковый номер единичного измерения;

b — в бомбовых условиях;

v — верхний предел измерений;

n — нижний предел измерений.

3.3 В настоящем стандарте применены следующие сокращения:

ВПИ — верхний предел измерений;

ИФ ОЕИ — Информационный фонд по обеспечению единства измерений (Государственный реестр СИ), содержащий сведения о СИ, допущенных к производству, выпуску в обращение и применению в странах — участниках Соглашения;

НД — нормативный документ;

ОТС — объемная теплота сгорания;

ПГ — природный газ;

ПО — программное обеспечение;

СИ — средство измерений;

СКО — среднее квадратическое отклонение;

СО — стандартный образец;

с.у. — стандартные условия (измерений).

4 Общие положения

4.1 Настоящий стандарт распространяется на калориметрические методы измерения (далее — методы) объемной теплоты сгорания различных видов газообразного топлива (согласно 1.1) с использованием калориметров газовых непрерывного принципа действия и калориметров сжигания с бомбой.

4.2 По способу получения результатов измерений методы, рассмотренные в настоящем стандарте, могут быть разделены следующим образом:

- прямые методы, основанные на определении количества теплоты, выделяющейся при полном сгорании газа;

- косвенные методы, основанные на определении ОТС по результатам измерений других величин, связанных с ОТС функциональной зависимостью, подтвержденной как практическими наблюдениями, так и теоретическим обоснованием.

4.3 По способу технической реализации методы, рассмотренные в настоящем стандарте, могут быть разделены следующим образом:

- метод непрерывного сжигания газа при постоянном давлении с применением калориметра газового непрерывного действия, реализующего прямые и косвенные методы измерений;
- метод дискретного сжигания газа в калориметрической бомбе при постоянном объеме с применением калориметра сжигания с бомбой, реализующего прямой метод измерений.

4.4 Метод определения ОТС с использованием калориметра газового непрерывного действия применяют для измерения ОТС газа, описанного в 1.1.

4.5 Метод определения ОТС газа с использованием калориметра сжигания с бомбой применяют для измерения ОТС газа по 1.1 в тех случаях, когда реализация непрерывного режима сжигания газа не требуется либо невозможна. Метод применяют в том числе для измерений ОТС влажного и/или запыленного газа.

4.6 Выбор конкретного метода, типа и модификации применяемого калориметра также должен быть обусловлен следующими влияющими факторами:

- видом и теплотехническими свойствами газа, а также областью его применения;
- диапазоном измерений ОТС газа;
- наличием и доступностью средств метрологического обеспечения, предназначенных для поверки, калибровки, градуировки калориметра;
- величиной интервала между поверками (калибровками, градуировками) калориметра.

При выборе конкретной модификации газового калориметра принимают во внимание следующие влияющие факторы:

- необходимость измерений числа Воббе, плотности и других теплотехнических характеристик газа совместно с ОТС;
- расход газа в режиме измерений;
- время отклика калориметра (при скачкообразном изменении свойств газа).

4.7 Методы измерений, реализуемые в газовых калориметрах промышленного производства, допускаемых к использованию настоящим стандартом, можно классифицировать следующим образом:

- тип 1 — СИ, реализующие прямой калориметрический метод измерений, в том числе в сочетании с различными методами компарирования. В таких СИ осуществляется сжигание газа в газовой горелке с определением количества выделившейся теплоты в результате сгорания газа либо определение иного фактора, связанного с ОТС функциональной зависимостью, — температуры продуктов реакции горения, расхода газа и т. д.;

- тип 2 — СИ, реализующие косвенные калориметрические методы измерений, например метод каталитического окисления газа с измерением концентрации остаточного воздуха в продуктах сгорания.

4.8 В калориметрах 1-го типа количество теплоты, выделяющееся при горении газа в газовой горелке, может определяться несколькими способами:

- передачей выделившейся теплоты через теплообменник известному количеству воды с последующим измерением разности температуры на входе и выходе из теплообменника;
- измерением или сохранением постоянной температуры отходящего газа в определенном диапазоне путем добавления в отходящий газ порции воздуха. При измерении температуры отходящих газов ОТС измеряемого газа пропорциональна возникающей термо-ЭДС. При сохранении постоянной температуры отходящих газов измеряемая ОТС пропорциональна количеству подаваемого воздуха;
- компенсационным методом, реализованным на базе дифференциальной тепловой схемы с диатермической связью (через измерители теплового потока) между ячейками (измерительной, в которой осуществляется процесс сжигания газа, и сравнительной, в которой расположен электрический нагреватель, выделяющий постоянную мощность). Компенсационный режим измерения обеспечивается путем регулирования тепловыделения в измерительной ячейке за счет расхода газа, подаваемого дозирующим устройством в газовую горелку. Измеряемая величина ОТС пропорциональна измеряемому расходу газа.

4.9 Калориметры 2-го типа могут применяться для мониторинга ОТС в цепях регулирования технологических процессов на производствах, на узлах смешивания газов. Помимо функции измерений ОТС калориметры 2-го типа могут иметь возможность определения некоторых других теплотехнических характеристик газа, таких как число Воббе, плотность и так далее, методы определения которых настоящий стандарт не рассматривает.

4.10 Требования к точности измерений низшей объемной теплоты сгорания газа по методикам, изложенным в настоящем стандарте, указаны в таблице 1.

Таблица 1 — Требования к точности измерений

Измеряемая величина	Диапазон измерений, МДж/м ³ (ккал/м ³)	Относительная расширенная неопределенность измерений ²⁾ (при коэффициенте охвата $k = 2$), U_o , %, не более
Низшая объемная теплота сгорания ПГ ¹⁾ $H_{i,P}$	От 30 до 52,5 (от 7165 до 12 540)	0,5 ³⁾ 1,0 ⁴⁾
¹⁾ В стандартных условиях измерений по ГОСТ 34770. ²⁾ Соответствует границам относительной погрешности измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$. Значение неопределенности не учитывает вклад, вносимый измерителем влажности в случае необходимости вычисления низшей ОТС ПГ в рабочем состоянии с учетом результатов измерений влажности газа (приложение А). ³⁾ При реализации методики измерений, изложенной в разделе 5. Величина U_o определяется показателями точности применяемого газового калориметра, требования к которому установлены в 5.1.2. ⁴⁾ При реализации методики измерений, изложенной в разделе 6.		

4.11 Результатом измерений ОТС газа, получаемым на различных видах газовых калориметров, может являться как низшая ОТС в сухом состоянии $H_{i,P}^c$, так и низшая ОТС в рабочем состоянии $H_{i,P}^p$. Результатом измерений ОТС газа, получаемым при помощи калориметра сжигания с бомбой по методике, приведенной в разделе 6, является низшая ОТС газа в сухом состоянии $H_{i,P}^c$.

4.12 Влагосодержание газа учитывают в соответствии с процедурами, описанными в соответствующих актах законодательства стран — участников Соглашения, а также в соответствующих разделах настоящего стандарта.

Примечание — Показатели точности низшей ОТС ПГ в рабочем состоянии, вычисленной с учетом результатов измерений влажности ПГ, могут не удовлетворять требованиям, указанным в таблице 1, поскольку в данном случае оценка неопределенности (погрешности) вычисления низшей ОТС ПГ в рабочем состоянии должна проводиться с учетом показателей точности применяемого метода и/или СИ влажности газа, которые настоящий стандарт не рассматривает.

5 Методика измерений объемной теплоты сгорания газа с использованием калориметра газового непрерывного действия

5.1 Сущность метода

5.1.1 Раздел настоящего стандарта устанавливает методику измерений объемной теплоты сгорания газа с использованием калориметра газового непрерывного принципа действия с аналоговым выходным сигналом постоянного тока, предназначенного для измерений ОТС газа в непрерывном (точном) режиме, внесенного в ИФ ОЕИ (далее — методика).

5.1.2 При измерении низшей ОТС газа должны быть соблюдены требования к метрологическим и техническим характеристикам газового калориметра, указанным в таблице 2.

Таблица 2 — Требования к газовому калориметру

Параметр	Значение
Диапазон измерений низшей ОТС, МДж/м ³ (при с.у.)	от 30 до 52,5 ¹⁾
Границы относительной погрешности измерения низшей ОТС при доверительной вероятности $P = 0,95$ либо пределы допускаемой приведенной к ВПИ погрешности измерения низшей ОТС, %, не более	$\pm 0,5$
Аналоговый выходной сигнал	постоянный ток ²⁾ (токовая петля)
¹⁾ Допускается применение калориметров, реализующих рабочий диапазон измерений ОТС, находящийся в границах указанного диапазона измерений. ²⁾ Необходим в том случае, если в процессе измерений и/или технологическом процессе используется токовый выход.	

5.1.3 При использовании калориметра типа 1 по 4.7 результатом измерения является низшая ОТС газа в рабочем состоянии при постоянном давлении $H_{i,P}^p$.

Примечание — Прямой калориметрический метод измерений, реализуемый на калориметрах типа 1 по 4.7, позволяет определить низшую ОТС газа с учетом всех имеющихся в нем компонентов, включая водяной пар, поэтому измерение влажности газа с целью введения поправки к результату измерения не требуется.

5.1.4 При использовании калориметра типа 2 по 4.7, в зависимости от его принципа действия, результатом измерения может являться как низшая ОТС газа в рабочем состоянии при постоянном давлении $H_{i,P}^p$, так и низшая ОТС газа в сухом состоянии при постоянном давлении $H_{i,P}^c$. Если результатом измерения является $H_{i,P}^c$, то для вычисления $H_{i,P}^p$ дополнительно проводят определение влажности газа в соответствии с приложением А.

5.1.5 Допускается применение газовых калориметров, имеющих метрологические характеристики не хуже указанных в таблице 2.

5.1.6 Регистрация результатов измерений ОТС на газовом калориметре должна быть доступна в одном из следующих режимов:

- в режиме регистрации результатов единичных измерений;
- режиме регистрации результатов измерений ОТС при помощи подключения вторичных регистрирующих устройств — измерителей сигнала токового выхода (в случае, если используется токовый выход);
- режиме усреднения результатов измерений за определенный промежуток времени (пример: час, сутки, неделя, месяц, квартал года и т. д.) средствами ПО калориметра.

Примечание — Период усреднения результатов единичных измерений предприятия, использующие настоящий стандарт, устанавливают самостоятельно. Период усреднения рекомендуется устанавливать с учетом сроков выпуска партии природного газа.

5.1.7 Применяемый газовый калориметр должен обеспечивать:

- отображение мгновенных (текущих) либо усредненных за определенный промежуток времени результатов измерений низшей ОТС газа на цифровом индикаторе (дисплее) калориметра;
- сохранение результатов измерений во внутренней энергонезависимой памяти калориметра и копирования результатов измерений на внешний носитель информации.

5.2 Средства измерений, стандартные образцы и вспомогательное оборудование

5.2.1 Средства измерений

5.2.1.1 Калориметр газовый непрерывного действия, относящийся к типу 1 либо типу 2 по 4.7, с метрологическими и техническими характеристиками, соответствующими требованиям 5.1.2—5.1.7.

5.2.1.2 Средство измерения постоянного тока в диапазоне измерений, соответствующем диапазону сигнала токового выхода калориметра, с пределами допускаемой относительной погрешности измерений, не превышающими $\pm 0,2\%$ в указанном диапазоне (в случае, если используется токовый выход).

5.2.1.3 Средство измерения влажности газа (гигрометр) в соответствии с ГОСТ 20060¹⁾ или иными нормативными документами по измерению влажности ПГ стран — участников Соглашения (в случае необходимости вычисления ОТС газа в рабочем состоянии).

5.2.1.4 В качестве средств контроля условий эксплуатации оборудования, применяемого в настоящем методе, а также при измерении температуры окружающей среды в точке отбора пробы газа допускается использовать средства измерений температуры, давления и влажности любого типа либо комбинированные приборы (термогигрометры) с отдельными каналами для измерений указанных величин, внесенные в ИФ ОЕИ, соответствующие требованиям актов законодательства стран — участников Соглашения.

5.2.1.5 Все применяемые СИ должны иметь действующие на момент проведения измерений документы о поверке (калибровке).

5.2.2 Стандартные образцы

5.2.2.1 В качестве СО применяют межгосударственные или национальные стандартные образцы низшей ОТС газов на основе метана высокой чистоты (молярная доля основного компонента не менее 99,95 %) либо СО на основе синтетических газовых смесей, по составу подобных и/или заменяющих природный газ с аттестованным значением низшей ОТС в диапазоне от 30 МДж/м³ до 52,5 МДж/м³.

Примечание — Примером СО является набор межгосударственных стандартных образцов для газовой калориметрии (приложение Б).

¹⁾ В Российской Федерации действует ГОСТ Р 53763—2009 «Газы горючие природные. Определение температуры точки росы по воде».

5.2.2.2 Значение относительной расширенной неопределенности низшей ОТС при коэффициенте охвата $k = 2$ и доверительной вероятности $P = 0,95$ не должно превышать 0,3 %.

5.2.2.3 Применяемые СО должны иметь действующие на момент проведения работ по настоящей методике документы об аттестации по низшей ОТС.

5.2.2.4 СО должны поставляться в газовых баллонах малого, среднего объема по ГОСТ 949 либо большого объема по ГОСТ 9731.

5.2.2.5 Давление газа в газовом баллоне должно находиться в допустимых пределах, соответствующих требованиям эксплуатационной документации на газовый баллон, применяемый калориметр и используемое оборудование, при этом все компоненты СО должны находиться в газообразном состоянии.

5.2.2.6 Допускается использование других СО — на основе метана высокой чистоты или имитатора природного газа, имеющих метрологические характеристики не хуже указанных.

5.2.3 Вспомогательное оборудование

5.2.3.1 Контейнер для сбора проб газа под давлением (далее — контейнер) вместимостью 1 дм³ — 10 дм³ по ГОСТ 31370 (в случае проведения измерений ОТС — пробы газа, помещенной в контейнер).

Примечание — Объем контейнера и давление газа в нем должны обеспечивать необходимый для проведения измерений объем газа с учетом его расхода в соответствии с руководством по эксплуатации на газовый калориметр.

5.2.3.2 Редуктор газовый любого типа, предназначенный для работы с метаном и/или природным газом с входным давлением 250 кПа — 25 МПа, соответствующий требованиям эксплуатационной документации на калориметр в части расхода и выходного давления газа.

Примечание — Редуктор должен быть подобран с учетом рабочего давления газа в газопроводе, точке отбора газа или контейнере с запасом по предельному давлению газа в большую сторону.

5.2.3.3 Средство измерения времени (секундомер, таймер) любого типа, обеспечивающий измерение временных интервалов длительностью до 60 мин.

5.2.3.4 Допускается использование вспомогательного оборудования аналогичного назначения с характеристиками, соответствующими указанным.

5.3 Условия проведения измерений, требования безопасности и квалификации персонала

5.3.1 Требования к условиям проведения измерений

5.3.1.1 Условия проведения измерений, такие как температура, давление, влажность окружающего воздуха, напряжение и частота электрического питания, должны соответствовать требованиям, нормированным в эксплуатационной документации на калориметр, применяемые СИ и оборудование.

5.3.1.2 Газовый калориметр должен быть установлен на максимально возможном удалении от оборудования, создающего вибрацию, тряску, сильное электромагнитное излучение. В случае, если газовый калориметр не имеет средств взрывозащиты, соответствующих требованиям актов законодательства стран — участников Соглашения, его установка не должна производиться вблизи источников выделения в окружающую среду пожаро- и взрывоопасных веществ.

5.3.1.3 Нестабильность температуры окружающего воздуха за время работы калориметра не должна превышать значений, нормированных в его эксплуатационной документации.

5.3.2 Требования безопасности

5.3.2.1 При подготовке и проведении работ следует руководствоваться нормативными правовыми актами стран — участников Соглашения в области:

- охраны труда;
- производственной безопасности, включая: правила пожарной безопасности, правила безопасности при эксплуатации электроустановок, правила безопасности при работе с газовыми баллонами под давлением;
- производственной санитарии.

5.3.2.2 При подготовке и проведении работ соблюдают требования безопасности, указанные в эксплуатационной документации на применяемые СИ и оборудование.

5.3.3 Требования к квалификации персонала

5.3.3.1 Операторы, выполняющие отбор проб газа, измерения ОТС газа и обработку результатов измерений, должны соответствовать квалификационным требованиям, указанным в квалификационных справочниках¹⁾ или профессиональных стандартах для выполняемого вида профессиональной деятельности.

¹⁾ В Российской Федерации действует Единый квалификационный справочник должностей руководителей, специалистов и служащих, порядок применения которого утвержден постановлением Минтруда России от 9 февраля 2004 г. № 9.

5.3.3.2 К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица, ознакомившиеся с руководствами по эксплуатации применяемых СИ и требованиями настоящего стандарта, владеющие техникой калориметрических измерений и процедурами обработки результатов.

5.3.3.3 Операторы должны пройти обучение методам, изложенным в настоящем стандарте, пройти проверку знаний и инструктаж по охране труда, а также иметь допуск к работе с горючими газами и газами, находящимися под давлением.

5.4 Отбор и хранение проб газа

5.4.1 Методы отбора пробы газа из газопровода в контейнер должны соответствовать требованиям ГОСТ 31370.

5.4.2 Давление газа в точке отбора пробы не должно быть выше предельно допустимого давления для применяемого контейнера.

5.4.3 Перед проведением измерений контейнер с пробой газа выдерживают в помещении с калориметром в вытяжном шкафу не менее 1 ч в следующих случаях:

- если температура окружающего воздуха в точке отбора пробы газа в момент отбора отличалась от температуры воздуха в помещении с калориметром на величину, превышающую ± 10 °С;
- если контейнер с пробой газа перед проведением измерений находился при температуре окружающего воздуха, отличающейся на ± 10 °С от температуры воздуха в помещении с калориметром.

5.5 Подготовка к проведению измерений

5.5.1 Внешний осмотр

Выполняют внешний осмотр калориметра и применяемого оборудования, при котором устанавливают:

- отсутствие внешних повреждений, способных повлиять на работоспособность применяемого оборудования;
- отсутствие трещин, вмятин, разрывов, перегибов, следов коррозии на газопроводах и элементах системы подвода газа к калориметру;
- исправность всех систем калориметра, обеспечивающих режим измерений: органов управления, настройки, коррекции, отображения данных в соответствии с требованиями эксплуатационной документации на калориметр;
- идентификацию ПО калориметра с целью проверки соответствия идентификационных данных ПО (наименования, номера версии, контрольной суммы и т. д.) сведениям описания типа калориметра согласно ИФ ОЕИ.

При выявлении неисправностей и/или несоответствий работу останавливают до их полного устранения.

5.5.2 На газовом калориметре в установленные для этого сроки проводят градуировку в рабочем диапазоне измерений в соответствии с требованиями эксплуатационной документации.

5.5.3 Периодичность градуировки калориметра устанавливают в его эксплуатационной документации и/или регламенте предприятия, использующего настоящий стандарт, она не должна превышать 1 года вне зависимости от типа применяемого калориметра по 4.7.

5.5.4 При градуировке калориметра используют стандартный образец (или набор стандартных образцов) с аттестованным значением низшей ОТС, соответствующим рабочему диапазону измерений применяемого калориметра.

5.5.5 Перед проведением измерений ОТС газа на газовый вход калориметра подключают контейнер с пробой газа или выход газопровода в соответствии с требованиями эксплуатационной документации на калориметр. При помощи газового редуктора по показаниям манометра устанавливают давление газа на входе в калориметр, соответствующее требованиям его эксплуатационной документации.

5.5.6 Проводят контроль герметичности газопровода, подводящего газ к калориметру в соответствии с требованиями эксплуатационной документации на калориметр.

5.5.7 Подключают средства измерений постоянного тока к токовому выходу калориметра в соответствии с требованиями эксплуатационной документации на калориметр (в случае, если используется токовый выход). Токовый выход калориметра предварительно настраивают на вывод сигнала, соответствующего измеряемому значению низшей ОТС газа.

Примечание — Подключение оборудования производят в обесточенном состоянии.

5.6 Проведение измерений

5.6.1 Подают газ в калориметр. Перед проведением измерений калориметр выдерживают в рабочем состоянии в течение времени установления рабочего режима, предусмотренного эксплуатационной документацией.

Примечание — Большинство газовых калориметров имеют высокую степень автоматизации, поэтому могут применяться в соответствии с их руководством по эксплуатации при соблюдении условий эксплуатации.

5.6.2 Проводят измерения ОТС газа одним из следующих способов в соответствии с эксплуатационной документацией на применяемый калориметр и режимом его измерений по 5.1.6:

- в режиме регистрации единичных результатов измерений проводят регистрацию показаний низшей ОТС $H_{i,P(i)}$, выбирая одинаковый интервал времени между регистрацией последовательных единичных измерений;

- проводят регистрацию усредненного значения ОТС $\bar{H}_{i,P}$ за установленный промежуток времени.

5.6.3 В случае, если в работе калориметра задействован токовый выход, одновременно с регистрацией показаний $H_{i,P(1)}$ или $\bar{H}_{i,P}$ регистрируют значение сигнала постоянного тока I_H , мА, отображаемое измерителем постоянного тока, подключенным к токовому выходу калориметра.

5.6.4 Количество последовательных единичных измерений n , интервал времени между последовательно регистрируемыми единичными измерениями, а также период усреднения результатов измерений по 5.6.2 должны быть достаточными для получения правильного результата измерений согласно требованиям эксплуатационной документации калориметра.

Примечание — Указанные интервалы времени устанавливают в зависимости от типа и модификации применяемого калориметра, расхода газа, объема контейнера (в случае его применения) и давления газа в нем.

5.6.5 Показания низшей ОТС, а также значения сигнала постоянного тока, соответствующего измеряемой величине ОТС, вносят в рабочий журнал либо сохраняют в энергонезависимой памяти калориметра (или на внешнем носителе информации).

5.6.6 В случае проведения измерений ОТС газа, поступающего из контейнера, закрывают запорный вентиль контейнера с газом, после чего отсоединяют контейнер от калориметра.

5.7 Обработка результатов измерений

5.7.1 В отсутствие возможности усреднения единичных результатов измерений средствами ПО калориметра усреднение результатов измерений за определенный промежуток времени проводят по формуле

$$\bar{H}_{i,P} = \frac{\sum_{(i)=1}^n H_{i,P(i)}}{n} \quad (1)$$

где $\bar{H}_{i,P}$ — усредненное значение низшей ОТС, МДж/м³.

5.7.2 Если в процессе измерений задействован токовый выход, вычисление единичных значений ОТС газа $H_{i,P}$ по токовому выходу с использованием результатов единичных измерений сигнала токового выхода I_H проводят по формуле

$$H_{i,P} = H_H + (H_B - H_H) \cdot \frac{I_H - I_H}{I_B - I_H}, \quad (2)$$

где H_B , H_H — верхний и нижний пределы рабочего диапазона измерений ОТС соответственно, МДж/м³; I_B и I_H — верхний и нижний пределы унифицированного сигнала токового выхода калориметра соответственно, мА.

Примечание — Для большинства газовых калориметров $I_H = 4$ мА, $I_B = 20$ мА.

5.7.3 Если результатом измерений на калориметре является низшая ОТС газа в сухом состоянии при постоянном давлении $H_{i,P}^C$, вычисление низшей ОТС газа в рабочем состоянии $H_{i,P}^P$, МДж/м³, проводят по формуле

$$H_{i,P}^P = \frac{(101,325 - P_n) \cdot H_{i,P}^C}{101,325}, \quad (3)$$

где P_n — парциальное давление водяных паров в газе, определяемое в соответствии с приложением А.

6 Методика измерений объемной теплоты сгорания газа с использованием калориметра сжигания с бомбой

6.1 Сущность метода

6.1.1 Раздел настоящего стандарта устанавливает методику измерений объемной теплоты сгорания газа с использованием калориметра сжигания с бомбой (далее — методика). Методику реализуют на бомбовых калориметрах различных типов, предназначенных для сжигания газообразного топлива, внесенных в ИФ ОЕИ.

6.1.2 Принцип измерений ОТС газа на бомбовом калориметре заключается в полном сжигании определенного количества газа в среде сжатого кислорода в калориметрической бомбе известного объема, которую помещают в калориметрический сосуд бомбового калориметра. По увеличению температуры калориметрического сосуда устанавливают количество теплоты, выделившейся при сгорании газа, а энергию образования водных растворов азотной и серной кислот в бомбе в условиях эксперимента определяют методом химического анализа.

6.1.3 Результатом измерений, получаемым на бомбовом калориметре, является высшая ОТС газа при постоянном объеме в стандартных условиях измерений $H_{S,V}$.

6.1.4 Низшую ОТС газа при постоянном давлении в сухом состоянии в стандартных условиях измерений $H_{i,P}^c$ определяют способом вычислений исходя из формулы пересчета высшей ОТС газа при постоянном объеме к низшей ОТС газа при постоянном давлении.

6.1.5 Для вычисления низшей ОТС газа в рабочем состоянии $H_{i,P}^p$ дополнительно проводят определение влажности газа в соответствии с приложением А.

6.1.6 При измерении ОТС газа должны быть соблюдены требования к метрологическим и техническим характеристикам бомбового калориметра, указанные в таблице 3.

Т а б л и ц а 3 — Требования к бомбовому калориметру

Параметр	Значение
Диапазон измерений энергии сгорания, кДж	от 10 до 40
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности калориметра, %, не более	0,1
Пределы допускаемой относительной погрешности калориметра, %, не более	±0,2
Конструкция калориметрической бомбы	съемного типа, с двумя запорными клапанами

6.1.7 Применяемый калориметр должен обеспечивать проведение эксперимента с момента погружения заполненной газом бомбы в калориметрический сосуд и до индикации результата измерения ОТС газа в автоматическом режиме.

6.1.8 Допускается применение бомбовых калориметров, имеющих метрологические характеристики не хуже указанных в таблице 3.

6.2 Средства измерений, стандартные образцы и вспомогательное оборудование

6.2.1 Средства измерений

6.2.1.1 Калориметр сжигания с бомбой с метрологическими и техническими характеристиками, соответствующими требованиям 6.1.2—6.1.5.

6.2.1.2 Весы лабораторные, соответствующие требованиям, предъявляемым к метрологическим характеристикам весов специального I класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 с наибольшим пределом взвешивания до 350 г и действительной ценой деления шкалы d не более 0,0001 г (для взвешивания запальной проволоки, нити, для использования в ходе анализа продуктов сгорания).

6.2.1.3 Весы лабораторные, соответствующие требованиям, предъявляемым к метрологическим характеристикам весов высокого II класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 с наибольшим пределом взвешивания до 5 кг и действительной ценой деления шкалы d не более 0,01 г (для взвешивания калориметрического сосуда, наполняемого водой, и калориметрической бомбы при определении ее вместимости).

6.2.1.4 Средство измерения температуры воды в диапазоне от +20 °С до +30 °С с датчиком температуры класса допуска не хуже «АА» по ГОСТ 6651.

6.2.1.5 Средство измерения атмосферного давления (барометр) с пределами допускаемой погрешности измерений не более $\pm 0,2$ кПа.

6.2.1.6 Допускается применение других СИ аналогичного назначения, имеющих метрологические характеристики не хуже указанных.

6.2.1.7 В качестве средств контроля условий эксплуатации применяемого оборудования допускается использовать средства измерений температуры, давления и влажности любого типа либо комбинированные приборы (термогигрометры) с отдельными каналами для измерений указанных величин, внесенные в ИФ ОЕИ, соответствующие требованиям актов законодательства стран — участников Соглашения.

6.2.1.8 Дополнительно, в случае необходимости вычисления низшей ОТС газа в рабочем состоянии согласно приложению А, используют:

- средство измерения влажности газа в соответствии с ГОСТ 20060 или иными актами законодательства по измерению влажности газа стран — участников Соглашения;
- средство измерения объема либо объемного расхода газа, внесенное в ИФ ОЕИ, соответствующее требованиям актов законодательства стран — участников Соглашения.

Примечание — В случае измерения объемного расхода газа для вычисления объема газа, пропущенного через влагопоглотитель, по формуле (А.1) требуется средство измерения времени по 6.2.3.9.

6.2.1.9 Все применяемые СИ должны иметь действующие на момент проведения измерений документы о поверке (калибровке).

6.2.2 Стандартные образцы

6.2.2.1 При проведении градуировки калориметра (по 6.6.6) применяют межгосударственный или национальный стандартный образец низшей ОТС на основе метана высокой чистоты (молярная доля основного компонента не менее 99,95 %).

6.2.2.2 При проведении контроля точности результатов измерений применяют межгосударственный или национальный стандартный образец низшей ОТС — имитатор природного газа с аттестованным значением низшей ОТС в диапазоне от 30 МДж/м³ до 52,5 МДж/м³.

6.2.2.3 Требования к применяемым СО указаны в 5.2.2.

6.2.3 Вспомогательное оборудование

6.2.3.1 Контейнер для сбора проб газа под давлением (далее — контейнер) вместимостью 1 дм³ — 10 дм³ по ГОСТ 31370.

6.2.3.2 Редукторы газовые с входным давлением 0,1 МПа — 25,0 МПа в комплекте с манометром и регулировочным вентилем для установки выходного давления газа:

- редуктор газовый любого типа, предназначенный для работы с метаном и/или природным газом;
- редуктор газовый любого типа, предназначенный для работы с азотом;
- редуктор кислородный любого типа.

Примечание — Редукторы газовые, а также газовые манометры должны быть подобраны с учетом давления газа в газовых газопроводах и/или контейнерах с запасом по предельному давлению газа в большую сторону.

6.2.3.3 Устройство для заполнения калориметрической бомбы кислородом.

Примечание — Следует использовать серийно выпускаемые устройства для заполнения калориметрической бомбы кислородом, входящие в комплект поставки калориметров. В отсутствие такого устройства заполнение бомбы кислородом следует проводить, используя редуктор кислородный, снабженный вентилем тонкой регулировки для установки требуемого давления кислорода, а также манометр кислородный образцовый (класс точности 0,4 по ГОСТ 2405).

6.2.3.4 Соединительные штуцеры и соединительная газовая подводка соответствующих внутреннего и внешнего диаметров, обеспечивающая герметичность всех соединений, в том числе при сборке установок по схемам, приведенным на рисунках 1—3.

Примечания

1 При сборке установки для заполнения бомбы газом по схеме, показанной на рисунке 3, следует использовать соединительную газовую подводку минимально возможной длины. Внутренний диаметр подводки от газового редуктора (или выхода газовой магистрали) до бомбы, помещенной в термостат (рисунок 3), не должен превышать 6 мм.

2 В качестве соединительной газовой подводки рекомендуется использовать шланги и трубки, изготовленные из материалов на основе полимеров (пластмасс), и/или металлические цельнотянутые трубки, рассчитанные на соответствующее рабочее давление газа при заполнении бомбы, с минимальной сорбцией молекул газа стенками подводки.

6.2.3.5 Соединительная кислородная подводка (трубки для подвода кислорода с ниппелями), обеспечивающая герметичность всех соединений.

Примечание — Требования к материалу стенок подводки аналогичны приведенным в примечании к 6.2.3.4.

6.2.3.6 Емкость с внутренним объемом не менее 5 дм³, наполняемая водой комнатной температуры (от 20 °С до 30 °С), или термостат жидкостный (водяной) с диапазоном задания температуры от 20 °С до 30 °С и нестабильностью поддержания температуры не более $\pm 0,1$ °С. Емкость (термостат) должна обеспечивать размещение калориметрической бомбы при ее погружении в воду до уровня заправочных клапанов.

Примечание — При использовании емкости, наполненной водой, скорость изменения температуры окружающего воздуха в помещении лаборатории не должна превышать $\pm 1,0$ °С/ч. Если скорость изменения температуры в помещении превышает указанное значение, вместо емкости с водой следует использовать термостат.

6.2.3.7 Вакуумметр с нижним пределом индикации вакуумного разрежения 10 Па и менее.

6.2.3.8 Насос вакуумный любого типа, создающий предельное остаточное давление в калориметрической бомбе не более 100 Па.

6.2.3.9 Средство измерения времени (секундомер, таймер) любого типа, обеспечивающее измерение временных интервалов длительностью до 60 мин.

6.2.3.10 Печь муфельная электрическая с зоной постоянной температуры (800 ± 25) °С.

6.2.3.11 Электроплитка настольная любого типа.

6.2.3.12 Допускается использование вспомогательного оборудования аналогичного назначения с характеристиками, не уступающими указанным.

6.3 Реактивы и материалы

6.3.1 Применяют реактивы, перечень которых представлен в приложении В (таблица В.1).

6.3.2 Применяют материалы, перечень которых представлен в приложении В (таблица В.2).

6.3.3 Применяют стеклянную лабораторную посуду, перечень которой представлен в приложении В (таблица В.3).

6.3.4 Допускается использование реактивов и материалов аналогичного назначения с характеристиками, не уступающими указанным.

6.4 Условия проведения измерений, требования безопасности и квалификации персонала

6.4.1 Условия проведения измерений, такие как температура, давление, влажность окружающего воздуха, напряжение и частота электрического питания, должны соответствовать требованиям, нормированным в эксплуатационной документации на калориметр, применяемые СИ и оборудование.

6.4.2 Требования к помещению

6.4.2.1 Работы следует проводить в отдельном помещении (лаборатории), находящемся на максимально возможном удалении от оборудования, создающего вибрацию, тряску, сильное электромагнитное излучение, появление агрессивных паров, а также от источников выделения в окружающую среду агрессивных, пожаро- и взрывоопасных веществ.

6.4.2.2 Калориметрические измерения необходимо проводить в местах, защищенных от попадания прямых солнечных лучей, удаленных от отопительных приборов и других источников тепла, холода, сквозняков. Нестабильность температуры окружающего воздуха за время работы калориметра не должна превышать значений, нормированных в его эксплуатационной документации.

6.4.3 Требования безопасности

6.4.3.1 При подготовке и проведении работ соблюдают требования безопасности 5.3.2.

6.4.3.2 При измерениях используют кислород, полученный методом глубокого охлаждения атмосферного воздуха. Категорически запрещается использовать кислород, полученный способом электролиза воды.

6.4.3.3 Редуктор и манометр для кислорода должны иметь паспорт предприятия-изготовителя с отметкой годности в свидетельстве о приемке. На кислородном редукторе должны быть нанесены надписи «КИСЛОРОД» и «МАСЛООПАСНО».

6.4.3.4 Калориметрическая бомба должна иметь документ, подтверждающий ее испытания гидравлическим давлением не менее 10 МПа. Испытания бомбы дополнительно проводят в случае износа или повреждения резьбы на корпусе и крышке бомбы.

6.4.3.5 Ключи и детали, находящиеся в соприкосновении с кислородом, калориметрические бомбы после их испытаний под давлением или случайного загрязнения, а также перед началом работы с новыми бомбами даже при отсутствии у них явных следов масла и жира протирают, разбирают и промывают последовательно бензином (или ацетоном), этиловым спиртом и дистиллированной водой, затем просушивают, обеспечивая при этом приточно-вытяжную вентиляцию и соблюдая требования безопасности.

6.4.3.6 Запрещается наклоняться над бомбой, заполненной кислородом, и над калориметром в момент проведения измерений.

6.4.4 Требования к квалификации персонала указаны в 5.3.3.

6.5 Отбор и хранение проб газа

Требования к отбору и хранению проб газа указаны в 5.4.

6.6 Подготовка к проведению измерений

6.6.1 Выполняют внешний осмотр оборудования в соответствии с 5.5.1.

6.6.2 Определение вместимости калориметрической бомбы

6.6.2.1 Сущность метода определения вместимости бомбы заключается в заполнении ее дистиллированной водой и определении массы бомбы до и после заполнения.

6.6.2.2 Вместимость бомбы определяют не реже одного раза в год и каждый раз после замены или ремонта деталей бомбы.

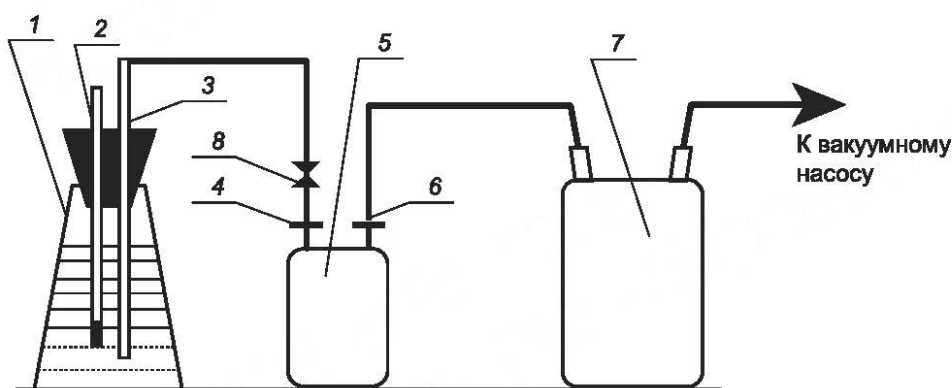
6.6.2.3 Все поверхности бомбы очищают, промывая их бензином, ацетоном или этиловым спиртом, далее — дистиллированной водой, затем просушивают до полного высыхания.

6.6.2.4 Тигель для размещения пробы твердого или жидкого образца из бомбы удаляют.

6.6.2.5 Запальную проволоку прикрепляют к электродам бомбы. Бомбу закрывают крышкой и завинчивают, после чего определяют ее массу m_{60} , г.

6.6.2.6 Для заполнения бомбы водой собирают установку для определения вместимости по схеме (рисунок 1).

6.6.2.7 Коническую колбу 1 вместимостью не менее 1000 см³ закрывают резиновой пробкой с тремя отверстиями, в одно из которых помещают средство измерения температуры 2, в другое — полную стеклянную трубку 3, которую погружают в воду таким образом, чтобы ее нижний конец находился вблизи дна колбы (но не касался его), третье отверстие сообщается с атмосферой. Перед заправочным клапаном 4 бомбы на соединительную трубку устанавливают закрывающий кран 8. Одну из горловин склянки 7 через соединительную трубку подсоединяют к заправочному клапану 6 бомбы 5, другую — к вакуумному насосу. В качестве предохранительного сосуда перед вакуумным насосом устанавливают склянку Вульфа 7 с двумя горловинами вместимостью не менее вместимости конической колбы 1.



1 — коническая колба; 2 — средство измерения температуры; 3 — трубка; 4 и 6 — заправочные клапаны; 5 — калориметрическая бомба; 7 — склянка Вульфа; 8 — закрывающий кран

Рисунок 1 — Схема установки для определения вместимости калориметрической бомбы

6.6.2.8 Коническую колбу 1 наполняют свежeproкипяченной дистиллированной водой комнатной температуры. Открывают клапан 6 бомбы 5, включают вакуумный насос и начинают откачку воздуха из

внутреннего объема бомбы, склянки Вульфа 7 и соединительных трубок. Через 1—2 мин открывают последовательно клапан 4 бомбы и кран 8, при этом вода из конической колбы начинает поступать в бомбу 5, а затем, заполнив ее, в склянку Вульфа 7. Не прекращая откачки воздуха, несколько раз наклоняют бомбу, а также совершают легкие удары корпуса бомбы о поверхность лабораторного стола, чтобы предотвратить задержку выхода отдельных пузырьков воздуха. После установления сплошной струи воды из бомбы в склянку 7 откачку воздуха продолжают до достижения минимального уровня воды в склянке 1 (по нижнему уровню трубки 3), затем закрывают последовательно клапаны 6, 4 бомбы 5 и кран 8, после чего выключают вакуумный насос.

6.6.2.9 Значение температуры воды t_B , °С, в колбе 1 вносят в рабочий журнал.

6.6.2.10 Бомбу 5 отсоединяют от установки, тщательно обтирают, выдувают или удаляют шприцем капли воды из отверстий заправочных клапанов, обтирают их фильтровальной бумагой. Далее определяют массу бомбы с водой m_{B1} , г.

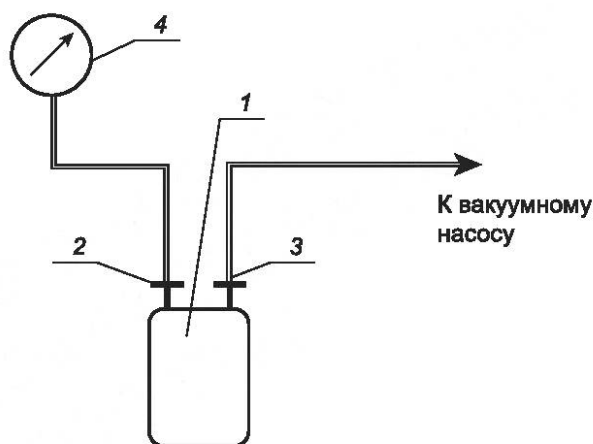
6.6.2.11 Вместимость калориметрической бомбы определяют по 6.9.1.

6.6.3 Вакуумирование калориметрической бомбы

6.6.3.1 Для вакуумирования калориметрической бомбы собирают установку по схеме, приведенной на рисунке 2, используя соединительные шланги, предназначенные для работы с вакуумом.

6.6.3.2 До начала вакуумирования открытый клапан 3 бомбы 1 подключают к вакуумному насосу. В качестве измерителя вакуумного разрежения используют вакуумметр 4, подключенный к открытому клапану 2 бомбы 1.

6.6.3.3 Включают вакуумный насос и по вакуумметру следят за показаниями вакуумного разрежения. При достижении остаточного давления не более 150 Па закрывают клапан 3 бомбы и отключают вакуумный насос.



1 — калориметрическая бомба; 2 и 3 — заправочные клапаны; 4 — вакуумметр

Рисунок 2 — Схема подключения калориметрической бомбы к вакуумному насосу

6.6.3.4 По показаниям вакуумметра проверяют герметичность бомбы. Увеличение давления за 1 мин не должно превышать 100 Па. После проверки закрывают клапан 2.

6.6.3.5 По окончании операций 6.6.3.1—6.6.3.4 незамедлительно переходят к заполнению вакуумированной бомбы газом по 6.6.4.

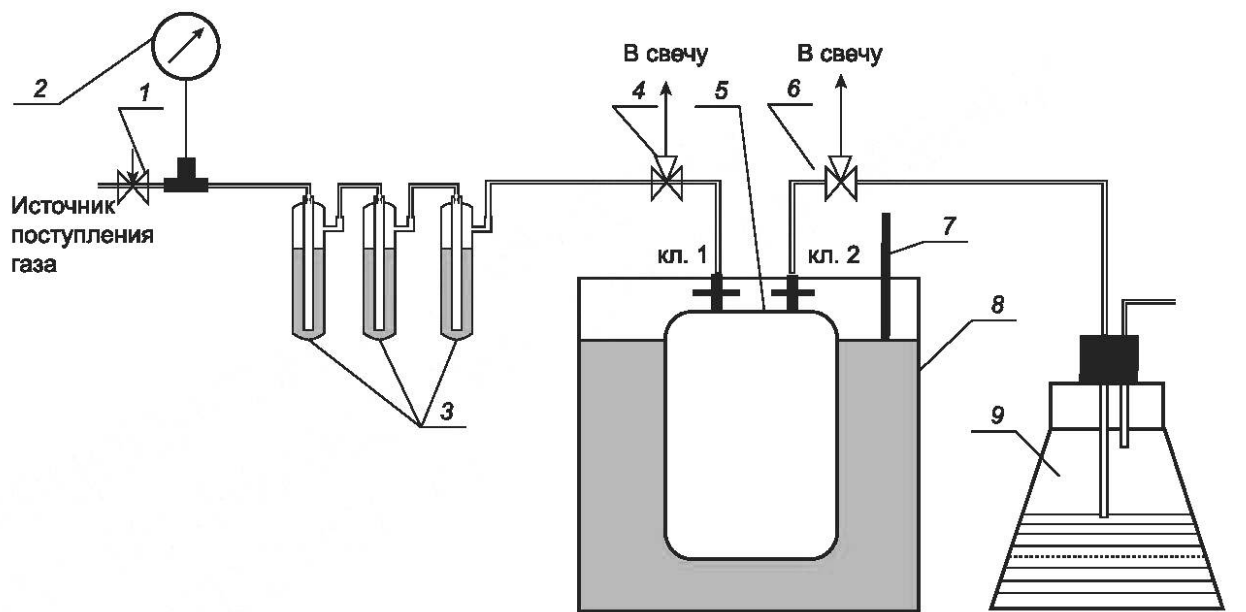
6.6.4 Заполнение калориметрической бомбы газом

6.6.4.1 Для заполнения бомбы газом собирают установку по схеме, приведенной на рисунке 3.

6.6.4.2 Перед началом работы осматривают установку на предмет отсутствия трещин, вмятин, разрывов, перегибов, следов коррозии на всех элементах установки, образующих линию подачи и отвода газа. При выявлении неисправностей работу останавливают до их полного устранения.

6.6.4.3 Термостат 8, заполненный водой, устанавливают на температуру, близкую к температуре окружающей среды (± 1 °С). В термостат помещают средство измерения температуры 7.

6.6.4.4 Для увлажнения газа, поступающего в калориметрическую бомбу, собирают увлажнитель газа 3, состоящий из трех последовательно соединенных склянок для промывания газов вместимостью 50—125 см³, заполняемых дистиллированной водой на 60—70 % их внутреннего объема.



1 — газовый редуктор/выход газопровода; 2 — манометр газового редуктора; 3 — увлажнитель газа; 4, 6 — краны соединительные трехходовые; 5 — калориметрическая бомба; 7 — средство измерения температуры; 8 — термостат; 9 — склянка (счетчик пузырьков)

Рисунок 3 — Схема установки для заполнения калориметрической бомбы газом

Примечание — В качестве увлажнителя 3 допускается использовать одну колбу для фильтрации под вакуумом (колбу Бунзена) вместимостью 100—500 см³, заполняемую дистиллированной водой на 60—70 % ее внутреннего объема, снабженную герметично закрывающейся пробкой с газоподводящей трубкой, опускаемой в воду на 2—3 мм выше уровня дна.

6.6.4.5 Для контроля выравнивания давления газа в бомбе с атмосферным давлением используют контрольную склянку 9 вместимостью 100—150 см³, заполненную дистиллированной водой так, чтобы входящая капиллярная трубка была погружена в жидкость на 1 мм.

6.6.4.6 К бомбе 5, вакуумированной в соответствии с 6.6.3, присоединяют газовую подводку и устанавливают в термостат таким образом, чтобы вода не доходила до клапанов кл. 1 и кл. 2.

6.6.4.7 Присоединяют установку для заполнения бомбы газом к контейнеру или газопроводу через газовый редуктор 1.

6.6.4.8 Переключают трехходовой кран 4 на свечу (либо вытяжку).

6.6.4.9 Открывают вентиль газового баллона (контейнера) либо выход газопровода, далее регулировочным вентилем на газовом редукторе 1 устанавливают избыточное давление газа таким образом, чтобы поток газа, проходящий через склянки для увлажнения 3, создавал не более 5 пузырьков в секунду при прохождении через одну склянку. Контроль избыточного давления газа в системе проводят по манометру 2.

6.6.4.10 Осуществляют продувку в течение 5 мин. Затем переключают трехходовой кран 4 на бомбу, трехходовой кран 6 на свечу (вытяжку), открывают клапан кл. 1 бомбы 5, заполняют бомбу газом, после чего открывают клапан кл. 2 и продувают газовые линии и бомбу в течение 5 мин. Закрывают последовательно клапаны кл. 2, кл. 1 бомбы 5, затем вентиль газового баллона (газопровода). Выдерживают бомбу при закрытых заправочных клапанах не менее 5 мин.

Примечание — Не допускается поджигать газ на выходе из продувочной установки. Следует отводить газ трубкой в свечу или вытяжку.

6.6.4.11 Трехходовой кран 6 переключают на склянку 9, приоткрывают клапан кл. 2 бомбы 5, сбрасывая избыточное давление газа в бомбе. Наблюдают за выделением пузырьков газа в склянке 9 через капиллярную трубку.

Примечание — Клапан кл. 2 следует открывать постепенно до его полного открытия и достижения максимального приближения давления в бомбе к атмосферному. При медленном открытии время, требуемое для удаления избыточного давления газа в бомбе, будет достаточным для контроля процесса.

6.6.4.12 Выждав время до прекращения выделения пузырьков газа, закрывают клапан кл. 2 бомбы.

Примечание — Время, прошедшее от момента открытия клапана кл. 1 и начала заполнения бомбы газом до момента закрытия клапана кл. 2, должно быть примерно одинаковым — для исключения влияния сорбции молекул газа стенками бомбы.

6.6.4.13 Сразу же после закрытия клапана кл. 2 бомбы вносят в рабочий журнал температуру газа t_r , °С, по показаниям измерителя температуры 7 в термостате 8 (с погрешностью не более $\pm 0,01$ °С), а также атмосферное давление P_a , кПа (с погрешностью не более $\pm 0,2$ кПа).

6.6.4.14 Отсоединяют газовую подводку от клапанов бомбы 5 и извлекают ее из термостата.

6.6.5 Заполнение калориметрической бомбы кислородом

6.6.5.1 Бомбу, заполненную газом по 6.6.4, с закрытыми клапанами присоединяют к устройству для заполнения кислородом.

6.6.5.2 По показаниям кислородного манометра устанавливают избыточное давление кислорода при заполнении 1,0 МПа. Открывают вентиль газового баллона с кислородом и продувают сначала трубку в течение 10—15 с, затем, не прекращая тока кислорода, присоединяют трубку к клапану бомбы кл. 1 или кл. 2 (см. рисунок 3).

6.6.5.3 По окончании заправки кислородом и достижении избыточного давления кислорода 1,0 МПа в бомбе по показаниям манометра закрывают сначала открытый клапан бомбы, затем вентиль баллона с кислородом, после чего отключают бомбу от устройства заполнения кислородом.

6.6.5.4 Проверяют бомбу на герметичность. Для контроля утечек газа бомбу полностью погружают в сосуд с водой, где выдерживают 2—3 мин, контролируя отсутствие выделения пузырьков газа, или обмыливают.

6.6.5.5 Если обнаружена утечка газа, вынимают бомбу из сосуда с водой, открывают клапан, медленно выпускают газ и устраняют утечку. Контроль за устранением утечки проводят повторным заполнением собранной бомбы азотом до давления 1,1 МПа с последующим погружением в воду или обмыливанием. После этого медленно выпускают азот и повторяют операции 6.6.3, 6.6.4, 6.6.5.

6.6.6 Определение энергетического эквивалента (градуировка) калориметра

6.6.6.1 Определение энергетического эквивалента калориметра основано на сжигании СО метана высокой чистоты (молярная доля основного компонента не менее 99,95 %), далее — метана, в калориметрической бомбе при постоянном объеме в среде сжатого кислорода. Энергетический эквивалент определяют как отношение количества теплоты, выделившейся при сгорании метана в бомбе, к изменению температуры калориметрической системы.

Примечание — Для калориметров, в ПО которых заложено вычисление энергетического эквивалента по результатам сжигания бензойной кислоты, энергетический эквивалент, определяемый по результатам сжигания метана, необходимо корректировать из-за отсутствия в бомбе 1 см³ воды и отсутствия тигля (см. приложение Г). К таким СИ относятся калориметры типа Тантал ТА-5, АБК-1, модификации калориметров В-08.

6.6.6.2 Периодичность определения энергетического эквивалента калориметра устанавливают в его эксплуатационной документации и/или регламенте предприятия, использующего настоящий стандарт, она не должна превышать 1 года вне зависимости от модификации применяемого калориметра.

6.6.6.3 Вместимость калориметрической бомбы должна быть предварительно определена по 6.6.2.

6.6.6.4 Запальную проволоку (при необходимости — с добавлением нити) прикрепляют к электродам. Закрывают крышку бомбы.

Примечание — При проведении эксперимента тигель не используют, 1 см³ воды в бомбу не добавляют.

6.6.6.5 Проводят вакуумирование бомбы по 6.6.3.

6.6.6.6 Проводят заполнение бомбы метаном по 6.6.4 с использованием установки, показанной на рисунке 3.

6.6.6.7 Проводят заполнение бомбы кислородом по 6.6.5.

6.6.6.8 Выполняют другие регламентные работы, предусмотренные в эксплуатационной документации на калориметр при его подготовке к проведению калориметрического эксперимента, после чего проводят измерения в соответствии с руководством по эксплуатации на калориметр соответствующей модели.

6.6.6.9 По окончании эксперимента извлекают бомбу из калориметра. Медленно открывают один из клапанов на крышке бомбы, выпускают продукты сгорания и разбирают бомбу.

6.6.6.10 В случае применения сгораемой проволоки для введения поправки на теплоту сгорания проволоки необходимо установить среднее значение массы сгоревшей проволоки для данной бомбы. Для этого после каждой серии измерений энергетического эквивалента собирают остатки запальной проволоки и определяют их массу. Далее, при измерениях ОТС газа, применяют полученное при определении энергетического эквивалента среднее значение массы сгоревшей проволоки.

6.6.6.11 Тщательно осматривают внутреннюю поверхность бомбы. Если при осмотре обнаруживают признаки неполного сгорания (сажу), то полученные результаты считают недействительными и эксперимент повторяют.

6.6.6.12 При отсутствии признаков неполноты сгорания бомбу промывают дистиллированной водой. Протирают и просушивают бомбу при открытых клапанах до полного высыхания.

6.6.6.13 Для определения энергетического эквивалента калориметра проводят по шесть сжиганий метана в каждой используемой калориметрической бомбе. Вычисляют значение энергетического эквивалента в каждом эксперименте по 6.9.2.

6.7 Проведение измерений ОТС газа в калориметрической бомбе

6.7.1 Определение энергетического эквивалента и проведение измерений ОТС газа проводят в одинаковых, установленных настоящим стандартом условиях на одной и той же аппаратуре, с одними и теми же реактивами и материалами.

Примечание — Выполнение этого требования позволяет исключить систематические ошибки, связанные с неконтролируемыми потерями тепла в калориметрической системе, которые не могут быть учтены в значении исправленного подъема температуры.

6.7.2 Последовательно выполняют операции 6.6.6.3—6.6.6.11, используя вместо метана высокой чистоты пробу газа либо СО по 6.2.2 (в ходе контроля точности результатов измерений).

Примечание — Если количество газа, содержащееся в контейнере, не позволяет произвести полноценную продувку соединительных трубок и калориметрической бомбы по 6.6.4.10, то время продувки сокращают до минимально возможного (для данного объема контейнера и давления газа в нем).

6.7.3 При отсутствии признаков неполноты сгорания внутреннюю поверхность бомбы промывают дистиллированной водой, используя минимальное количество смывной воды ($150\text{—}200\text{ см}^3$, но не более 350 см^3), которую собирают в один стакан вместимостью $400\text{—}500\text{ см}^3$ (смыв бомбы) для проведения анализа продуктов сгорания по 6.8.

6.7.4 Для определения низшей ОТС пробы газа проводят два последовательных эксперимента согласно 6.7.2—6.7.3. Вычисляют значение низшей ОТС в каждом эксперименте по 6.9.3.

6.8 Анализ продуктов сгорания

6.8.1 В смыве калориметрической бомбы после сжигания газа могут присутствовать азотная и серная кислоты. Для определения содержания этих кислот и вычисления поправок, учитывающих теплоту их образования, используют следующий метод анализа продуктов сгорания.

6.8.2 Проводят подготовительные работы с использованием реактивов, материалов и лабораторной посуды, приведенных в приложении В:

- монтируют приспособление для титрования, состоящее из склянки с нижним тубусом вместимостью 1000 см^3 и бюретки вместимостью не менее 5 см^3 ;
- подготавливают раствор гидроокиси натрия или гидроокиси калия в дистиллированной воде (концентрацией $0,1\text{ моль/дм}^3$) в количестве не менее 20 мл ;
- подготавливают спиртовой раствор индикатора в количестве не менее 5 мл ;
- подготавливают стеклянную лабораторную посуду.

Примечание — Способы приготовления спиртовых растворов индикаторов приведены в приложении В.

6.8.3 В стакан со смывом бомбы добавляют 2 — 3 капли индикатора и титруют раствором гидроксида натрия (калия) до изменения окраски индикатора. Объем раствора гидроксида натрия (калия), израсходованного на титрование, вносят в рабочий журнал.

6.8.4 В случае проведения измерений ОТС газов, содержащих азот, а также ОТС безсернистых СО проводят определение поправки на образование и растворение в воде азотной кислоты. Количество теплоты, выделившейся при образовании и растворении в воде азотной кислоты, вычисляют по формуле (12).

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

6.8.5 В случае проведения измерений ОТС газов, содержащих азот и серу, дополнительно проводят определение массовой концентрации азотной и серной кислот в смыве бомбы.

6.8.5.1 К оттитрованному по 6.8.4 раствору приливают несколько капель концентрированной соляной кислоты до слабокислой реакции, добавляют 2—3 капли раствора индикатора и фильтруют через неплотный бумажный фильтр диаметром 90—110 мм от механических примесей. Фильтр тщательно промывают горячей дистиллированной водой, а промывные воды присоединяют к фильтрату. Полученный фильтрат 300—350 см³ нагревают до кипения и к нему, при помешивании стеклянной палочкой, приливают 10 см³ раствора хлористого бария, при этом выпадает осадок образовавшегося сульфата бария. Раствор с осадком сульфата бария нагревают (не менее 30 мин) на кипящей водяной бане или на песчаной бане при температуре, близкой к кипению.

6.8.5.2 Отстоявшуюся в стакане жидкость фильтруют через плотный беззольный фильтр диаметром 90—110 мм. Осадок солей бария на фильтре промывают порциями дистиллированной водой до полного удаления ионов хлора, пока одна капля азотнокислого серебра не перестанет вызывать появление мути в последней порции фильтрата.

6.8.5.3 Влажный фильтр с осадком сульфата бария переносят во взвешенный фарфоровый тигель, предварительно прокаленный до постоянной массы, и слегка уплотняют его. Осторожно подогревают тигель на плитке, фильтр сначала высушивают, затем обугливают, не допуская его воспламенения, и далее прокаливают в муфельной печи при температуре $(800 \pm 25)^\circ\text{C}$ в течение 15—20 мин. Затем тигель вынимают из муфеля, охлаждают на воздухе в течение 5 мин, в эксикаторе до комнатной температуры и определяют его массу.

6.8.5.4 Проводят контрольные прокаливания тигля с осадком при $(800 \pm 25)^\circ\text{C}$ в течение нескольких 30-минутных периодов до тех пор, пока последующее изменение массы не станет не более 0,001 г. Массу осадка сернокислого бария m_1 , полученную в ходе последнего прокаливания, вносят в рабочий журнал.

6.8.5.5 Массовую концентрацию азотной кислоты в смыве бомбы вычисляют по формуле (15).

6.8.5.6 Массовую концентрацию серной кислоты в смыве бомбы вычисляют по формуле (16).

6.9 Обработка результатов измерений

6.9.1 Вместимость калориметрической бомбы

6.9.1.1 Вместимость калориметрической бомбы V_6 , см³, вычисляют по формуле

$$V_6 = K_t \cdot (m_{61} - m_{60}), \quad (4)$$

где m_{61} — масса бомбы с водой, г;

m_{60} — масса бомбы с воздухом, г;

K_t — коэффициент для пересчета массы воды в объем при температуре эксперимента, определяемый по таблице 4, см³/г. Для вычисления K_t при промежуточных значениях температуры воды используют линейную интерполяцию.

Примечание — Массу бомбы с воздухом m_{60} следует определять перед первым заполнением бомбы водой, используя полученное значение для всех последующих определений по формуле (4).

Таблица 4 — Значения коэффициента K_t при разных температурах

Температура воды t_b , °C	Коэффициент K_t , см ³ /г	Температура воды t_b , °C	Коэффициент K_t , см ³ /г
14	1,0020	23	1,0036
15	1,0021	24	1,0039
16	1,0023	25	1,0041
17	1,0024	26	1,0044
18	1,0026	27	1,0047
19	1,0028	28	1,0049
20	1,0030	29	1,0052
21	1,0032	30	1,0055
22	1,0034		

6.9.1.2 Вместимость калориметрической бомбы вычисляют как среднее арифметическое результатов 2—3 определений, расхождение между наибольшим и наименьшим значениями которых не должно превышать 0,5 см³. Если расхождение превышает указанное значение, проводят дополнительные определения по 6.6.2.

6.9.2 Энергетический эквивалент калориметра

6.9.2.1 Энергетический эквивалент калориметрической системы, Дж/°С, вычисляют по формуле

$$C = \frac{V_6 \cdot 10^{-3} \cdot F \cdot H_{S,V}^{ref} + Q_{\text{поджиг}}}{\Delta t_{\text{испр.1}}}, \quad (5)$$

где V_6 — объем газа в бомбе при температуре t_k и давлении P_a , см³;

$H_{S,V}^{ref}$ — высшая ОТС метана при постоянном объеме, равная 36890 кДж/м³;

$\Delta t_{\text{испр.1}}$ — подъем температуры калориметрической системы с учетом поправки на теплообмен, °С, рассчитанный программным обеспечением калориметра;

F — коэффициент для приведения объема газа в условиях эксперимента (P_a , t_k) к стандартным условиям измерений и сухому состоянию, который вычисляют по формуле

$$F = \frac{(P_a - P_{\text{TK}}) \cdot 293,15}{101,325 \cdot (273,15 + t_k)}, \quad (6)$$

где P_a — атмосферное давление в момент окончания наполнения калориметрической бомбы, кПа;

t_k — температура воды в термостате в момент окончания наполнения калориметрической бомбы, °С;

P_{TK} — давление насыщенных паров воды в момент окончания наполнения калориметрической бомбы, кПа, находят по таблице 5. Для вычисления P_{TK} при промежуточных значениях температуры используют линейную интерполяцию;

$Q_{\text{поджиг}}$ — количество теплоты, выделившейся при поджиге газа в бомбе, Дж, включает электрическую энергию поджига $Q_{\text{эл}}$, Дж, теплоту сгорания запальной проволоки $Q_{\text{пров}}$, Дж, хлопчатобумажной нити $Q_{\text{нити}}$, Дж, (в случае ее использования)

$$Q_{\text{поджиг}} = Q_{\text{эл}} + Q_{\text{пров}} + Q_{\text{нити}}, \quad (7)$$

$$Q_{\text{пров}} = q_{\text{пров}} \cdot m_{\text{пров}}, \quad (8)$$

$q_{\text{пров}}$ — удельная теплота сгорания проволоки, Дж/г;

$m_{\text{пров}}$ — масса сгоревшей проволоки, равная разности масс проволоки до и после сжигания, г;

$$Q_{\text{нити}} = q_{\text{нити}} \cdot m_{\text{нити}}, \quad (9)$$

$q_{\text{нити}}$ — удельная теплота сгорания хлопчатобумажной нити, Дж/г;

$m_{\text{нити}}$ — масса сгоревшей хлопчатобумажной нити, г.

Т а б л и ц а 5 — Значения P_{TK} при различных температурах по данным [2]

Давление насыщенных паров воды, кПа	Температура, t_k , °С										
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
P_{TK}	2,34	2,49	2,65	2,81	2,99	3,17	3,36	3,57	3,78	4,01	4,25

6.9.2.2 За результат определения энергетического эквивалента принимают среднее арифметическое не менее шести измерений энергетического эквивалента, при этом относительное СКО результата измерений энергетического эквивалента $S_o(C)$, вычисляемое по формуле (10), не должно превышать 0,10 %.

$$S_o(C) = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}}{\bar{C}} \cdot 100 \quad (n \geq 6). \quad (10)$$

6.9.3 Объемная теплота сгорания газа

6.9.3.1 В случае проведения анализа продуктов сгорания по 6.8.4, высшую ОТС сухого газа при постоянном объеме $H_{S,V}^c$, МДж/м³, вычисляют по формуле

$$H_{S,V}^c = \frac{(Q - Q_{\text{поджиг}} - Q'_{Na})}{V_6 \cdot F} = \frac{(C \cdot \Delta t_{\text{испр.2}} - Q_{\text{поджиг}} - Q'_{Na})}{V_6 \cdot F}, \quad (11)$$

где Q — количество теплоты, измеренное калориметром, Дж;
 C — энергетический эквивалент калориметра, Дж/°С;
 $\Delta t_{\text{испр.2}}$ — подъем температуры калориметрической системы в эксперименте по сжиганию газа с учетом поправки на теплообмен, °С, рассчитанный программным обеспечением калориметра;
 Q'_{Na} — поправка на теплоту образования и растворения в воде азотной кислоты, Дж.
 6.9.3.2 Поправку Q'_{Na} , Дж, вычисляют по формуле

$$Q'_{Na} = q_{Na} \cdot V, \quad (12)$$

где q_{Na} — теплота образования и растворения в воде 1 см³ раствора азотной кислоты концентрацией 0,1 моль/дм³, равная 5,8 Дж/см³;

V — объем раствора гидроксида натрия (калия), израсходованного на титрование смыва бомбы, см³.

6.9.3.3 В случае проведения анализа продуктов сгорания по 6.8.5 высшую ОТС сухого газа при постоянном объеме $H_{S,V}^c$, МДж/м³, вычисляют по формуле

$$H_{S,V}^c = \frac{(Q - Q_{\text{поджиг}})}{V_6 \cdot F} - (Q_{Na} + Q_{Sa}) = \frac{(C \cdot \Delta t_{\text{испр.2}} - Q_{\text{поджиг}})}{V_6 \cdot F} - (Q_{Na} + Q_{Sa}), \quad (13)$$

где Q_{Na} и Q_{Sa} — поправки на теплоту образования и растворения в воде азотной и серной кислоты, соответственно, выраженные в единицах ОТС газа, МДж/м³.

6.9.3.4 Вычисление поправок Q_{Na} и Q_{Sa} , МДж/м³, проводят по формуле

$$Q_{Na} + Q_{Sa} = 950 \cdot \chi_1 + 3086 \cdot \chi_2, \quad (14)$$

где 950 — теплота образования азотной кислоты и растворения ее в воде, Дж/г;

3086 — теплота образования серной кислоты и растворения ее в воде, Дж/г;

χ_1 — массовая концентрация азотной кислоты в смыве бомбы, г/см³, вычисляемая по формуле

$$\chi_1 = \left(V - \frac{m_1}{0,011671} \right) \cdot \frac{0,0063016}{V_6 \cdot F} = (V - 85,68 \cdot m_1) \cdot \frac{0,0063016}{V_6 \cdot F}, \quad (15)$$

где V — объем 0,1 моль/дм³ раствора гидроксида натрия (калия), израсходованного на титрование смыва бомбы, см³;

m_1 — масса полученного осадка сернокислого бария, г;

0,011671 — масса сернокислого бария, соответствующая 1 см³ 0,1 моль/дм³ раствора гидроксида натрия (калия), г;

0,0063016 — масса азотной кислоты, соответствующая 1 см³ 0,1 моль/дм³ раствора гидроксида натрия (калия), г;

χ_2 — массовая концентрация серной кислоты в смыве бомбы, г/см³, вычисляемая по формуле

$$\chi_2 = \frac{m_1 \cdot 0,42}{V_6 \cdot F}, \quad (16)$$

где 0,42 — коэффициент для пересчета массы полученного сернокислого бария на массу серной кислоты.

6.9.3.5 Высшую ОТС сухого газа при постоянном давлении $H_{S,P}^c$, МДж/м³, вычисляют по формуле

$$H_{S,P}^c = k \cdot H_{S,V}^c, \quad (17)$$

где k — коэффициент для вычисления поправки на разность теплоты сгорания газа при постоянном давлении и постоянном объеме, равный:

$k = 1,0055$ — для газа с высшей ОТС $H_{S,V}^c$, не превышающей 40 МДж/м³;

$k = 1,005$ — для газа с высшей ОТС $H_{S,V}^c$, превышающей 40 МДж/м³.

6.9.3.6 Низшую ОТС сухого газа при постоянном давлении, $H_{i,P}^c$, МДж/м³, вычисляют по формуле

$$H_{i,P}^c = z \cdot H_{S,P}^c, \quad (18)$$

где z — коэффициент, учитывающий теплоту конденсации паров воды во внутреннем объеме калориметрической бомбы.

Значение коэффициента z для газа составляет:

- для газа с высшей ОТС $H_{S,P}^c$, не превышающей 40 МДж/м³, $z = 0,902$;
- для газа с высшей ОТС $H_{S,P}^c$, превышающей 40 МДж/м³, $z = 0,909$.

6.9.3.7 За результат измерений низшей ОТС пробы газа принимают среднее арифметическое значение результатов двух последовательных единичных измерений, $H_{i,P(1)}^c$ и $H_{i,P(2)}^c$, полученных по формуле (18) в случае выполнения требования 6.9.3.8.

6.9.3.8 Значение повторяемости (сходимости) — модуль разности результатов двух единичных измерений, $H_{i,P(1)}^c$ и $H_{i,P(2)}^c$, — не должно превышать 0,17 МДж/м³.

6.9.3.9 Если модуль разности результатов двух единичных измерений, $H_{i,P(1)}^c$ и $H_{i,P(2)}^c$, превышает допустимое значение, то проводят третье измерение, $H_{i,P(3)}^c$, и за итоговый результат измерения низшей ОТС пробы газа принимают среднее арифметическое двух наиболее близких результатов, не превышающих предела повторяемости (сходимости), нормированного на уровне 0,17 МДж/м³.

6.9.3.10 Если требование 6.9.3.9 не выполняется, выясняют причины, устраняют их и повторяют выполнение измерений, используя вновь отобранную пробу газа.

6.9.3.11 Для вычисления низшей ОТС газа в рабочем состоянии проводят предварительное определение влажности газа в соответствии с приложением А. Низшую ОТС газа в рабочем состоянии при постоянном давлении $H_{i,P}^p$, МДж/м³, вычисляют по формуле (3).

7 Оформление результатов измерений

7.1 Результаты измерений низшей ОТС газа оформляют в виде протокола измерений в соответствии с формой, принятой системой менеджмента качества предприятия.

7.2 В протоколе измерений значение низшей ОТС газа указывают в виде $(H_{i,P} \pm U)$, МДж/м³, где

$$U = 0,01 \cdot H_{i,P} \cdot U_0, \quad (19)$$

где $H_{i,P}$ — результат измерения низшей ОТС, получаемый по методикам, изложенным в разделе 5 или 6 (в сухом или в рабочем состоянии газа), МДж/м³;

U_0 — относительная расширенная неопределенность измерений $H_{i,P}$ при коэффициенте охвата $k = 2$ по таблице 1, %.

7.3 В протоколе измерений обязательно указывают сухое или рабочее состояние газа.

7.4 В случае, если газовый калориметр, применяемый в разделе 5, настроен на представление результатов измерений ОТС в условиях приведения объема газа, отличных от стандартных условий измерений, либо результаты измерений требуют пересчета к размерности МДж/м³/ккал/м³, то пересчет полученных результатов проводят в соответствии с приложением Д.

7.5 Значения $H_{i,P}$ и U округляют до 0,01 МДж/м³, или до 10 ккал/м³.

Пример записи в протоколе измерений:

$H_{i,P} = 33,43 \pm 0,33$ МДж/м³ (сухое состояние газа) или:

$H_{i,P} = 7810 \pm 80$ ккал/м³ (рабочее состояние газа).

П р и м е ч а н и е — Округление в соответствии с 7.5 проводят только для итогового значения низшей ОТС и его расширенной неопределенности, включаемых в протокол измерений. Округление результатов, получаемых на промежуточных этапах вычислений, не проводят.

8 Контроль точности результатов измерений

8.1 Процедуру контроля точности результатов измерений проводят с периодичностью не реже одного раза в год, а также в случаях:

- проведения ремонта калориметра;
- сомнения в правильности получаемых результатов измерений;
- при внедрении на предприятии методик, изложенных в настоящем стандарте.

8.2 Контроль точности результатов измерений проводят с использованием стандартного образца низшей ОТС на основе метана высокой чистоты (молярная доля основного компонента не менее 99,95 %) либо газовой смеси — имитатора природного газа, требования к которому указаны в 5.2.2, 6.2.2.

Примечание — Значение низшей ОТС СО должно находиться в границах рабочего диапазона измерений применяемого калориметра.

8.3 Контроль точности результатов измерений, получаемых по методике, изложенной в разделе 5, с применением газового калориметра, проводят способом измерения низшей ОТС СО в соответствии с 5.6—5.7 с использованием процедур, описывающих проведение измерений ОТС при подаче газа из контейнера.

8.4 Контроль точности результатов измерений, получаемых по методике, изложенной в разделе 6, с применением калориметра сжигания с бомбой, проводят способом измерения низшей ОТС имитатора ПГ согласно 6.6.3—6.6.5, 6.7, 6.8, 6.9.

8.5 Результат контроля точности считают удовлетворительным при выполнении условия

$$\left| \frac{H_{i,P} - H_{i,P}^{ref}}{H_{i,P}^{ref}} \right| \cdot 100 \leq U_o, \quad (20)$$

где $H_{i,P}^{ref}$ — аттестованное значение низшей ОТС применяемого СО, МДж/м³;

U_o — значение относительной расширенной неопределенности измерений, указанное в таблице 1.

Приложение А
(обязательное)

Определение влажности газа

А.1 Пробы газа для определения его влажности отбирают в соответствии с требованиями ГОСТ 20060, ГОСТ 34711.

А.2 Абсолютную влажность газа W_m , кг/м³, определяют при помощи СИ влажности утвержденного типа либо в соответствии с ГОСТ 34711.

А.3 В случае определения температуры точки росы по воде пересчет полученного значения на абсолютную влажность газа в стандартных условиях измерений проводят по ГОСТ 8.547 или ГОСТ 34807.

А.4 Абсолютную влажность газа при пропускании его через влагопоглотитель определяют по формуле

$$W_m = \frac{m_2}{V_{t/p} \cdot \left(\frac{P_a}{101,325} \cdot \frac{273,15 + 20}{273,15 + t_r} \right)}, \quad (\text{А.1})$$

где W_m — абсолютная влажность газа в стандартных условиях измерений, кг/м³;

m_2 — увеличение массы влагопоглотителя, кг, при пропускании через него газа объемом $V_{t/p}$, м³, при температуре t_r , °С, и атмосферном давлении P_a , кПа.

А.5 Парциальное давление водяных паров P_n , кПа, в стандартных условиях измерений вычисляют по формуле

$$P_n = 135,33 \cdot W_m. \quad (\text{А.2})$$

Приложение Б
(справочное)

Примеры межгосударственных стандартных образцов для газовой калориметрии

В качестве стандартных образцов применяют межгосударственные стандартные образцы низшей объемной энергии сгорания по таблице Б.1.

Т а б л и ц а Б.1 — Характеристики СО низшей объемной энергии сгорания газов

Регистрационный номер	Низшая объемная теплота сгорания (с.у.) $H_{i,P}^{ref}$, МДж/м ³	Допускаемое значение относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата $k = 2$ и ($P = 0,95$), %
МСО 2780:2023 ГСО 11905-2022	10,00—30,00	0,30
МСО 2780:2023 ГСО 11906-2022	30,00—36,50	0,20
МСО 2608:2022 ГСО 11663-2020	33,43	0,30
МСО 2780:2023 ГСО 11907-2022	36,50—70,00	0,30

Приложение В
(обязательное)

Реактивы и материалы для бомбовой калориметрии

Таблица В.1 — Реактивы

Наименование	Примечание	Обозначение НД
Кислород газообразный в газовом баллоне	полученный методом глубокого охлаждения (не содержащий водород)	ГОСТ 5583
Азот газообразный в газовом баллоне	степень чистоты не нормируется	ГОСТ 9293
Гидроксид (гидроокись) натрия или гидроксид (гидроокись) калия	раствор концентрацией 0,1 моль/дм ³	ГОСТ 4328 ГОСТ 24363, приготовление по ГОСТ 4919.2
Барий хлористый	10 %-ный раствор	ГОСТ 4108
Кислота соляная концентрированная	х.ч. плотностью 1,18 г/см ³	ГОСТ 3118
Кислота соляная	раствор концентрацией 0,1 моль/дм ³	ГОСТ 25794.1 или приготовленная из стандарт-титра по прилагаемой инструкции
Натрий углекислый безводный	раствор концентрацией 0,05 моль/дм ³	ГОСТ 83, приготовление по ГОСТ 4919.2
Метиловый красный, индикатор	0,1 %-ный спиртовой раствор	приготовление по ГОСТ 4919.1
Метиловый оранжевый, индикатор*	раствор концентрацией 1 г/дм ³	—
Фенолфталеин, индикатор**	раствор концентрацией 10 г/дм ³	—
Серебро азотнокислое	раствор с массовой долей 3 %	ГОСТ 1277
Вода дистиллированная	—	ГОСТ 6709
Спирт этиловый	ректификованный технический	ГОСТ 18300
Бензин для промышленно-технических целей или нефрас	—	ГОСТ 8505
Хлористый кальций***	технический	ГОСТ 450
Ацетон	—	ГОСТ 2603
* Способ приготовления: растворяют 0,25 г метилового оранжевого и 0,15 г бромкрезолового синего в 50 см³ этилового спирта (объемная доля спирта 95 %) и разбавляют дистиллированной водой до 250 см³. ** Способ приготовления: растворяют 2,5 г фенолфталеина в 250 см³ этилового спирта (объемная доля спирта 95 %) или 2,5 г водорастворимой соли фенолфталеина растворяют в 250 см³ дистиллированной воды. *** Используется в качестве влагопоглотителя при определении влажности газа (приложение А). Допускается использовать вещество аналогичного назначения, инертное к компонентам газа.		

Таблица В.2 — Материалы

Наименование	Примечание	Обозначение НД
Проволока для запала (любая из нижеприведенного перечня)*:		
никелиновая	диаметром 0,1—0,2 мм	ГОСТ 2179
константановая неизолированная мягкая	диаметром 0,10—0,15 мм, удельная энергия сгорания $q_{\text{пров}} = 3140$ Дж/г (750 кал/г)	ГОСТ 5307
хромоникелевая	диаметр 0,16—0,20 мм, удельная энергия сгорания $q_{\text{пров}} = 1402$ Дж/г (335 кал/г)	ГОСТ 2179

Окончание таблицы В.2

Наименование	Примечание	Обозначение НД
платиновая	диаметр 0,06—0,10, удельная энергия сгорания $q_{\text{пров}} = 420$ Дж/г (100 кал/г)	ГОСТ 18389
нихромовая (несгораемая)	диаметр 0,3 мм — при сжигании природного газа, диаметром 0,4 мм — при сжигании попутного газа	—
Хлопчатобумажная нить для запала**	из белой целлюлозы или эквивалентная ей	ГОСТ 6309
Бумага фильтровальная	—	ГОСТ 12026
* Допускается применение других видов проволоки с известной энергией сгорания, обеспечивающей воспламенение газа, а также применение несгораемой проволоки. ** Применяется в случае необходимости.		

Т а б л и ц а В.3 — Посуда стеклянная лабораторная

Наименование	Вместимость, см ³	Обозначение НД
Склянка для промывания газов типа СН или СВТ	25—125	ГОСТ 25336
Колбы Бунзена с тубусом для фильтрования в вакууме	100—500, 1000—2000	ГОСТ 25336
Стакан	400—600	ГОСТ 25336
Воронка стеклянная лабораторная		ГОСТ 25336
Эксикатор диаметром 190 мм		ГОСТ 25336
Бюретка	25—50	ГОСТ 29251
Микробюретка	5	ГОСТ 29251
Пипетка	1 и 10	ГОСТ 29227
Тигель фарфоровый		ГОСТ 9147

Приложение Г
(справочное)

Пересчет массы бензойной кислоты марки К-3 на объем сжигаемого метана для бомбовых калориметров с программой вычисления энергетического эквивалента по бензойной кислоте

Г.1 Поскольку программное обеспечение некоторых бомбовых калориметров предусматривает определение энергетического эквивалента только по сжиганию бензойной кислоты $C_{\text{БК}}$, для таких калориметров при определении энергетического эквивалента с использованием метана высокой чистоты $C_{\text{метан}}$ используют настоящий алгоритм пересчета.

Г.2 Пересчитывают объем сжигаемого метана на эквивалентную массу бензойной кислоты $m_{\text{БК}}$, г, по формуле

$$m_{\text{БК}} = \frac{V_6 \cdot F \cdot H_{\text{S,V}}^{\text{ref}}}{q_{\text{БК}}} \cdot 10^{-3}, \quad (\text{Г.1})$$

где V_6 — вместимость калориметрической бомбы, м³;

$H_{\text{S,V}}^{\text{ref}}$ — высшая ОТС метана высокой чистоты (молярная доля основного компонента не менее 99,95 %) при постоянном объеме, равная 36890 кДж/м³;

$q_{\text{БК}}$ — удельная энергия сгорания стандартного образца бензойной кислоты ГСО 5504-90 «Бензойная кислота К-3» (молярная доля основного компонента не менее 99,99 %), равная 26454 кДж/кг.

Г.3 Полученное по формуле (Г.1) значение эквивалентной массы бензойной кислоты $m_{\text{БК}}$, г, вводят в настройки параметров калориметрического эксперимента ПО калориметра.

Г.4 Полученное с использованием ПО калориметра значение энергетического эквивалента $C_{\text{БК}}$, Дж/°С, корректируют из-за отсутствия в бомбе 1 см³ воды, для чего из полученного значения отнимают 4,2 Дж/°С:

$$C_{\text{метан}} = C_{\text{БК}} - 4,2. \quad (\text{Г.2})$$

Г.5 Для калориметров, ПО которых рассчитывает энергетический эквивалент без учета тигля (параметры тигля — массу и удельную теплоемкость материала тигля — вводят в настройки параметров калориметрического эксперимента ПО калориметра), значение энергетического эквивалента $C''_{\text{метан}}$, Дж/г, полагают равным

$$C''_{\text{метан}} = C_{\text{метан}}. \quad (\text{Г.3})$$

Г.6 Для калориметров, ПО которых рассчитывает энергетический эквивалент с тиглем, значение $C_{\text{метан}}$, Дж/°С, корректируют из-за отсутствия в бомбе тигля при сжигании метана, вычитая значение теплоемкости тигля $C_{\text{тигля}}$, Дж/°С (см. указания руководства по эксплуатации на калориметр конкретной модели)

$$C''_{\text{метан}} = C_{\text{метан}} - C_{\text{тигля}}. \quad (\text{Г.4})$$

Теплоемкость тигля рассчитывают по формуле

$$C_{\text{тигля}} = m_{\text{тигля}} \cdot c_{\text{материала}}, \quad (\text{Г.5})$$

где $m_{\text{тигля}}$ — масса тигля, г;

$c_{\text{материала}}$ — удельная теплоемкость материала, из которого сделан тигель: кварц 0,80 Дж/(г · °С) или сталь 0,48 Дж/(г · °С).

Г.7 При последующей процедуре измерений ОТС газа используется рассчитанное значение энергетического эквивалента $C''_{\text{метан}}$, Дж/°С.

Приложение Д
(справочное)

Формулы для пересчета ОТС газов на другие условия измерений и размерность

Д.1 В документах об аттестации СО по низшей объемной теплоте сгорания опорное значение низшей ОТС приводят при стандартных условиях измерений.

Д.2 В случае, если газовый калориметр настроен на представление результатов измерений в условиях приведения объема газа к температуре, отличной от $t_{c.y.} = 293,15 \text{ K}$ ($20 \text{ }^{\circ}\text{C}$), проводят пересчет результатов измерений на калориметре H' , МДж/м³, на стандартные условия измерений по формуле

$$H(t_{c.y.}) = H'(t) \cdot \frac{t + 273,15}{293,15}, \quad (\text{Д.1})$$

где t — температура, к которой приводится объем газа согласно настройке применяемого калориметра, $^{\circ}\text{C}$.

Д.3 В случае, если газовый калориметр настроен на представление результатов измерений в ккал/м³, проводят пересчет результатов измерений на калориметре H' в МДж/м³ по формуле

$$H[\text{МДж/м}^3] = H'[\text{ккал/м}^3] \cdot 4,1868 \cdot 10^{-3}. \quad (\text{Д.2})$$

Д.4 В случае необходимости представления результатов измерений в ккал/м³, выполняют пересчет по формуле

$$H[\text{ккал/м}^3] = H'[\text{МДж/м}^3] / 4,1868 \cdot 10^{-3}. \quad (\text{Д.3})$$

Библиография

- [1] РМГ 29-2013 ГСИ. Метрология. Основные термины и определения
- [2] ГСССД Р-776-98 Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: Справочник. — М: Издательство МЭИ, 1999. — 168 с

УДК 536.62:662.614.2:006.354

МКС 17.200.10

Ключевые слова: калориметрический метод, объемная теплота сгорания, природный газ, калориметр сжигания с бомбой, калориметр газовый

Редактор *Н.А. Аргунова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *Е.О. Асташина*

Сдано в набор 28.06.2024. Подписано в печать 15.07.2024. Формат 60×84%. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 4,18. Уч.-изд. л. 3,55.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru