中华人民共和国国家标准

石油产品热值测定法

Petroleum products—Determination of heat of combustion

GB 384—81
（1988年确认）

代替 GB 384—64

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

1 弹热值测定法

1.1 方法概要

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

1.2 仪器与材料

1.2.1 仪器：

1.2.1.1 测定热值的量热计设备及附件，应符合热值测定的各项要求。

1.2.1.2 量热计小皿（以后简称小皿）图 1，不锈钢制成。

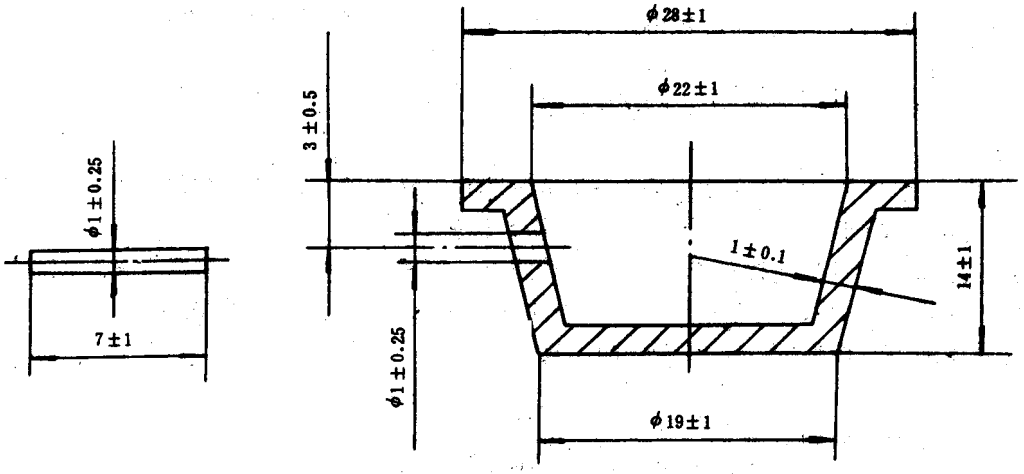

图 1

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

1.2.1.4 金属钳

1.2.1.5 吸液管：1 毫升。

1.2.1.6 秒表。

1.2.1.7 注射器。

1.2.1.8 分析天平和重负荷的 5 公斤天平。

1.2.1.9 容量瓶：2 000 毫升和1 000毫升。

1.2.2 材料：

国家标准总局1981－02－13发布　　1981－07－01实施

1.2.2.1 内径为4毫米的聚乙烯塑料管（供制备安瓿封样用）。

1.2.2.2 导火线：直径不大于0.2毫米的镍－铬合金、铜线或其他导火线，截成长60～120毫米（视氧弹内附件结构及导火线系统而定）的等分线段，称量由10～15根组成的线束，以测定每一根金属线的重量。

1.2.2.3 瓶装压缩氧气：其中不应含有氢气及其他易燃杂物，不许使用电解氧气。

1.2.3 对实验室、设备及材料的特殊要求：

1.2.3.1 热值的测定应在一个单独的房间内进行，房间要背阳，并应具有双层严密的门窗，以保证室内温度稳定（温度波动不应超过±5℃）。房间内不应有影响燃烧热测定的加热装置。在试验进行时，试验室禁止通风。

1.2.3.2 量热计搅拌器的转动速度，应保证能迅速搅拌容器中的水，且不发生飞溅现象。同时因搅拌而产生的温度升高，每10分钟不得超过0.01℃。为了达到这一目的，搅拌器每分钟的转数为：垂直搅拌的不应少于50转；螺旋桨式的不应少于400转。

1.2.3.3 应使用一般量热温度计或贝克曼温度计（分度为0.01度）。此温度计需经国家计量机关作每1度的检查，其校正误差应不大于0.005℃。

1.2.3.4 读取温度的示值时，应利用放大6～9倍及焦距0.5～1.0米的短焦距视镜或双眼放大镜或双重放大镜。此镜应固定在一特殊的支架上，并能在垂直的支柱上自由移动，同时不变更其严格的水平位置。不许将放大镜固定在温度计上。

1.2.3.5 在氧弹电极的环上应留一开口，以固定量热计小皿于环上。

1.2.3.6 引火时用低于12伏特的电压。为了避免导火线的发热而带来的多余热量，在燃烧胶片及试样时，其通电时间不应超过1秒。最好在电路上串联一指示灯，以便观察点火情况。在电路上的电压有很大波动时，量热计上的电源最好用直流电。

1.2.3.7 带减压阀的氧气压力表的分压指示范围为0～60或0～75公斤力/厘米^2，供弹内装满氧气时测定弹中的压力用。

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

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

1.2.3.9 在用压缩氧气操作时，必须遵守操作规程。

1.3 试剂

1.3.1 丙酮：化学纯，做胶片溶剂。

1.3.2 二等量热标准苯甲酸，热值专用，需经中国计量科学研究院委托的工厂检定，并附有证书（也可以使用标准异辛烷，由中国计量科学研究院提供）。

1.3.3 氢氧化钠：化学纯，配成0.1N溶液。

1.3.4 酚酞：配成1%乙醇溶液。

1.4 量热计水值的测定

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

量热计由量热容器及其中的水、氧弹、搅拌器及温度计等（在浸入状态下）所组成。

1.4.2 在进行测定前，必须将容器擦干，再将蒸馏水倒入量热计中，称准至±0.5克，如果测量始终在同一温度范围下进行（温度变化在±5℃以内），水也可用容量瓶测量。装入水的数量应使氧弹浸没水中至进气阀门的锁紧螺母的2/3处。以后试验试样时，均使用相同数量的水。

1.4.3 在量热容器装入量热计外壳前，量热容器内的水温应较外壳内的水温低1～2.0℃。将盛有水

的容器置于量热计外壳中绝缘的底座上。

1.4.4 将1 ±0.1克压紧的苯甲酸片，在预先称重的小皿中称准至0.000 2克（标准苯甲酸在压片前，要在装有浓硫酸或五氧化二磷的干燥器内干燥24小时以上）。导火线压在苯甲酸片内，留出两端。如使用棉线引火，也可以不压导火线。

注：如果用标准异辛烷测定量热计水值，可以用聚乙烯塑料安瓿或玻璃安瓿封样。

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

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

1.4.7 量热试验分为三期：

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

“主期”——在此时间内试样开始燃烧，向量热计传导燃烧热；

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

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

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

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

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

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

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

1.4.11 量热计的水值K（卡/℃）按式（1）计算：

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

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

G ——标准苯甲酸或标准异辛烷的重量，克；

Q_1 ——导火线的燃烧热（见表1），卡/克；

G_1 ——导火线的重量，克；

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

V ——滴定氧弹洗涤液所消耗的0.1N氢氧化钠溶液的体积，毫升；

R ——0.1N氢氧化钠溶液的浓度修正数；

t_n——主期的末次温度，℃；

h ——温度t_n时温度计的修正数，℃；

t_0——主期的开始温度，℃（即点火时的温度，也为初期的末次温度）

h_0——温度t_0时温度计的修正数，℃；

Δt——量热计与周围环境的换热修正数，按式（2）计算，℃；

H ——贝克曼温度计在检定证书查出的修正系数（用一般水银量不变的量热温度计时，H = 1.000）。

表 1

导 火 线	燃烧热，卡/克	导 火 线	燃烧热，卡/克
铁 丝	1600	铜 丝	600
铜镍锰合金丝	775	镍 铬 丝	335
镍铜合金丝	750	铂 丝	100

注：各合金丝直径不大于0.2毫米。

量热计与周围环境的热修正系数Δt（℃）按式（2）计算：

$$\Delta t = \frac{\Delta t_1 + \Delta t_2}{2} m + \Delta t_2 \cdot y \quad \cdots\cdots(2)$$

式中：Δt_1——初期内每半分钟的温度平均变化，℃；

Δt_2——终期内每半分钟的温度平均变化，℃；

m ——主期中温度快速上升时的半分钟间隔数，其值根据表 2 的数据确定；

y ——主期中温度上升较慢时的半分钟间隔数，其值等于主期的半分钟总间隔数与m值之差。

表 2

标准值$\frac{t_4-t_0}{t_n-t_0}$	m 值	标准值$\frac{t_4-t_0}{t_n-t_0}$	m 值
0.50以下	9	0.83～0.91	5
0.51～0.64	8	0.92～0.95	4
0.65～0.73	7	0.95以上	3
0.74～0.82	6		

在标准值中：

t_4——主期中第四次温度，℃；

t_0 ——主期开始的温度（即初期的末次温度），℃；

t_n——主期的末次温度，℃。

1.4.12 水值为不少于5次测定结果所得的算术平均值（其测定结果间的误差不应超过10卡/℃）这些实验应分别在3天内进行。

1.4.13 关于水值的测定，当每次量热计操作条件变更时（即在热值测定装置部分更换或修理后、更换温度计时、室内温度变动在±5℃以上时及将量热计移至其他处时），必须重新进行测定。在正常情况下，至少每3个月进行测定一次。

1.5 准备工作

1.5.1 小皿所用胶片的制备：

1.5.1.1 小皿所用胶片，是以5～8％的乙酸纤维的电影胶片（硝酸纤维的电影胶片不溶解于丙酮）或照相软片或乙酸纤维素的丙酮溶液来制备。此溶液的制取是将电影胶片或照相软片在热水中浸湿，除去胶膜，并使干燥，然后称出所需量的胶片，剪成小块，移入玻璃瓶或锥形烧瓶中，注入适量的丙酮。如用乙酸纤维素，直接称入适当的量于锥形烧瓶中，注入适量的丙酮，用塞将瓶口塞上，摇晃至胶片完全溶解为止。

注：① 200毫升5～8％电影胶片或照相软片溶液，足够供制造150～200次热值测定的胶片用（包括测定胶片本身的热值，制备胶片及粘贴胶片于小皿上所用的溶液）。

② 可使用溶于乙醚中的火棉胶溶液来代替溶于丙酮的电影胶片或照相软片溶液。

1.5.1.2 将准备好的溶液，量取4～5毫升倒入直径100毫米的结晶皿上或平盘上。然后将容器向各方向倾斜，使其中的溶液呈均匀的薄层。经过10～15分钟，待所形成的胶片表面无光时，注入适量热水覆盖，待胶片由其边缘开始成皱纹并脱落时，将胶片从盘的表面上取下，并夹在滤纸中压榨。将制成的胶片，留在滤纸间干燥一昼夜。制好的胶片需保存在金属盒或纸盒中。

1.5.2 聚乙烯塑料安瓿的制备

取一段聚乙烯塑料管在酒精灯火焰上烤软，将一端稍微拉细，然后将细端熔融封口(如图2)。封好后，在酒精灯上烤软（勿使塑料管直接接触火焰）然后离开火焰，用嘴通过一个装有氯化钙的干燥管（避免吹入水气）吹成带毛细管的塑料安瓿封样管（如图3）。封样管的重量为0.2克左右，吹好后放入干燥器中待用。

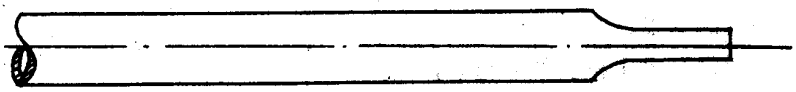

图 2

图 3

1.5.3 胶片或聚乙烯塑料安瓿弹热值的测定：

1.5.3.1 测定胶片或聚乙烯塑料安瓿的弹热值，是为计算试样的热值时，作为修正值用。

1.5.3.2 在测定热值时，胶片卷成重约0.5～0.7克，聚乙烯塑料安瓿取0.5～0.6克。称准至0.0002克。将胶片或聚乙烯塑料安瓿缠缚在导火线上（也可用棉线缠缚帮助燃烧），并置于小皿中。

1.5.3.3 依本方法1.4.2、1.4.3进行量热计的准备工作，并使注入量热器中水的温度较外壳低0.5～1.0℃。

1.5.3.4 再依本方法1.4.5～1.4.8进行试验（不同的是用胶片或聚乙烯塑料安瓿代替苯甲酸）。试验后不收集氧弹的洗涤液。

1.5.3.5 胶片或聚乙烯塑料安瓿的弹热值$Q_{D/J}$（卡/克）按式（3）计算：

$$Q_{D/J}=\frac{K\cdot H[(t_n+h)-(t_0+h_0)+\Delta t]-Q_1\cdot G_1}{G} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

式中：K——量热计的水值，卡/℃；

H——贝克曼温度计在检定书查出的修正系数(用一般水银量不变的量热温度计时$H=1.000$)；

t_n——主期末次温度（温度计读数），℃；

h——温度t_n时温度计的修正数，℃；

t_0——主期的开始温度（即初期的末次温度），℃；

h_0——温度t_0时温度计的修正数，℃；

Δt——量热计与周围环境的换热修正数，按式（2）计算，℃；

Q_1——导火线的燃烧热（见表1），卡/克；

G_1——导火线的重量，克；

G——胶片或聚乙烯塑料安瓿的重量，克。

注：如用棉线捆胶片或聚乙烯塑料安瓿，则式（3）还应减去棉线的发热量。

1.5.3.6 胶片或聚乙烯塑料安瓿的弹热值需用不少于两个试验结果的算术平均值，其试验结果之间的差数应不超过40卡/克。

1.5.4 小皿的准备：

1.5.4.1 测定前将小皿在750±5℃下煅烧10分钟，冷却后称准至0.0002克。

1.5.4.2 按本方法1.5.1所准备的胶片，剪成宽6～8毫米，长30～35毫米做点火用的小条和直径比小皿外边缘稍大的圆片各一枚。

1.5.4.3 用玻璃棒将胶片的丙酮溶液滴1滴到小皿侧面小孔对面的壁上，将点火小条一端固定在小皿的内壁上，另一端折在小皿外部。然后再用溶液涂抹小皿边缘上固定点火小条的地方，将点火小条未粘着的部分折转过来，然后再用溶液抹小皿的全部边缘，并将准备的圆形胶片放上粘好，务必使其与小皿边缘完全密合。剪下胶片突出的边缘后，用溶液小心地涂抹小皿边缘（呈均匀的薄层），使胶片与小皿边缘接合的地方能达到十分密合的程度。胶片粘好后，将小皿置于空气中干燥1～2小时，同时使小皿的侧孔开着。

1.5.4.4 经过1～2小时后，用塞子塞好小皿的侧孔，在点火小条突出的末端刺一孔，将小皿称准至0.0002克，并算出所粘胶片的重量。

注：① 先将胶片对光检查有无孔眼，只取其质量好的部分来盖小皿。

② 重质石油产品的热值测定，不进行准备工作中的1.5.1，1.5.2，1.5.3和1.5.4中的1.5.4.2，1.5.4.3，1.5.4.4项的操作手续。

1.6 试验步骤

1.6.1 按本方法1.4.2和1.4.3进行量热计的准备工作。

1.6.2 胶片封样

试验煤油时，如用胶片封样，用注射器向按本方法1.5.4准备好的小皿中，由侧孔注入试样0.5～

0.6克，并小心地用塞将孔塞好。试验重质石油产品时，在按本方法1.5.4.1准备好的小皿中，加入试样0.6～0.8克（含蜡粘稠重质油品，预热至40～50℃混合后取样）。此后，称量小皿及试样准确至0.0002克，并算出试样的重量。

1.6.3 将装试样的小皿，固定在电极的环上，使塞通过环的开口，将导火线的一端固定在电极上，试验轻质石油产品时，将导火线的另一端穿过点火小条并固定于电极的另一端。试验重质油品时，要将导火线的中段浸在小皿的试样中，使导火线呈U字形（如图4），两端分别固定在电极上，小心地将氧弹拧紧，然后，由进口阀管慢慢地（避免胶片破裂）将氧气充至30～32公斤力/厘米^{2}的压力，又不使空气排出。

图 4

1.6.4 聚乙烯塑料安瓿封样

试验易挥发试样时，用聚乙烯塑料安瓿封样，将安瓿（如图3所示）预先在分析天平上称重，称准至0.0002克，然后，将预先冷却的试样用注射器注入0.5～0.6克于塑料安瓿中，立刻用手卡住毛细管中部，让毛细管上端在酒精灯火焰上方熔融封口，封好后，稍冷一会，再放入分析天平上称重，称准至0.0002克。将封好试样的聚乙烯塑料安瓿的毛细管端系在导火线上（也可以用一根棉线与导火线捆在一起），底部放在小皿上，装入氧弹，用氧气充至30～32公斤力/厘米^{2}并不使空气排出。

1.6.5 量热试验按本方法1.4.6～1.4.10进行。

1.7 计算

1.7.1 试样的弹热值Q_D（卡/克）按式（4）计算：

$$Q_D=\frac{K\cdot H[(t_n+h)-(t_0+h_0)+\Delta t]-(Q_1\cdot G_1+Q_{D/J}\cdot G_2)}{G} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

式中：K——量热计的水值，卡/℃；

H——贝克曼温度计在检定证书查出的修正系数（用一般水银量不变的量热温度计时H=1.000）；

t_n——主期末次温度的温度计读数，℃；

h——温度t_n时温度计的修正数，℃；

t_0——主期开始温度的温度计读数（即初期的末次温度），℃；

h_0——温度t_0时温度计的修正数，℃；

Δt——量热计与周围环境的热修正数，按公式（2.）计算，℃；

Q_1——导火线的燃烧热（见表1），卡/克；

G_1——导火线的重量，克；

$Q_{D/J}$——胶片或聚乙烯塑料安瓿的燃烧热，卡/克；

G_2——小皿上的胶片或聚乙烯塑料安瓿的重量，克；

G——试样的重量，克。

1.7.2 弹热值测定结果的记录举例（见表3、表4）。

表 3　例1 用量热温度计

期　别	顺 序 号	温度，℃	原 始 数 据 及 计 算
初期	0*	17.992	
	1		K = 2352 卡/℃
	2	17.995	
	3		H = 1.000
	4	17.998	
	5		Q_1 = 1600 卡/克
	6	18.000	G_1 = 0.009 克
	7		
	8	18.002	h = +0.018℃
	9		h_0 = +0.010℃
	10（点火 t_0）	18.005	
主期	1	18.270	
	2	19.000	G = 0.6334 克
	3	20.200	$\frac{t_4 - t_0}{t_n - t_0} = \frac{20.420 - 18.005}{20.643 - 18.005} = 0.92$
	4（t_4）	20.420	
	5	20.522	
	6	20.570	m = 4
	7	20.600	y = 14 − 4 = 10
	8	20.615	
	9	20.620	$\Delta t_1 = \frac{17.992 - 18.005}{10} = -0.0013$
	10	20.631	
	11	20.638	
	12	20.640	$\Delta t_2 = \frac{20.643 - 20.632}{10} = 0.0011$
	13	20.642	
	14（t_n）	20.643	
终期	1	20.643	$\Delta t = \frac{-0.0013 + 0.0011}{2} \times 4 + 0.0011 \times 10$
	2	20.643	$= +0.0106$
	3	20.642	
	4	20.640	
	5	20.638	$Q_D = \frac{1}{0.6334} \times \{2352 \times [(20.643 + 0.018)$
	6	20.638	$- (18.005 + 0.010) + 0.0106] - 1600$
	7	20.635	
	8	20.633	$\times 0.009\}$
	9	20.633	
	10	20.632	$= 9842$ 卡/克

表 4　例2 用贝克曼温度计

期别	顺序号	温度，℃	原始数据及计算
初期	0	1.641	
	1		K = 3264 卡/℃
	2	1.643	
	3		H = 0.998
	4	1.645	
	5		Q_1 = 1600 卡/克
	6	1.648	G_1 = 0.0098 克
	7		
	8	1.650	h = −0.004 ℃
	9		h_0 = 0 ℃
	10（点火 t_0）	1.653	
主期	1	2.000	G = 0.7212 克
	2	3.000	
	3	3.500	
	4(t_4)	3.711	$\frac{t_4-t_0}{t_n-t_0}=\frac{3.711-1.653}{3.936-1.653}=0.90$
	5	3.800	
	6	3.820	
	7	3.852	m = 5
	8	3.875	
	9	3.900	y = 9
	10	3.921	
	11	3.930	$\Delta t_1=\frac{1.641-1.653}{10}=-0.0012$
	12	3.933	
	13	3.935	$\Delta t_2=\frac{3.936-3.929}{10}=+0.0007$
	14 (t_n)	3.936	
终期	1	3.936	$\Delta t=\frac{-0.0012+0.0007}{2}\times 5+0.0007\times 9=+0.00505$
	2	3.936	
	3	3.935	
	4	3.935	
	5	3.934	$Q_D=\frac{1}{0.7212}\times\{3264\times 0.988〔(3.936-0.004)$
	6	3.934	
	7	3.933	$-(1.653+0)+0.00505〕-1600\times 0.0098\}$
	8	3.933	
	9	3.930	= 10191 卡/克
	10	3.929	

注：为简化，以上两例都没有考虑胶片或聚乙烯塑料安瓿的发热量，实测时应按公式（4）减去它们的发热量。

1.8 精密度

试样弹热值重复测定两个结果间的差数不应超过30卡/克。

1.9 报告

取重复测定两个结果的算术平均值作为试验结果。

2 总热值测定法

2.1 方法概要

本方法是先从氧弹洗涤液中测定硫含量（此硫在氧弹中由二氧化硫变成硫酸，使硫酸根离子变成硫酸钡沉淀析出，由测定硫酸钡的重量算出硫含量）。然后，在试样的弹热值中引入修正数（二氧化硫变成硫酸及硫酸溶解于水时所放出的热量；由氮生成硝酸溶解于水时所放出的热量），从而得到总热值。

2.2 仪器

2.2.1 干燥器。

2.2.2 瓷坩埚：矮型的。

2.2.3 水浴。

2.2.4 电炉。

2.2.5 烧杯：300～500毫升。

2.2.6 玻璃漏斗：60°角，直径50～65毫米。

2.2.7 洗瓶：500～1 000毫升。

2.2.8 定量滤纸：慢速，直径70～90毫米。

2.3 试剂

2.3.1 盐酸：分析纯。

2.3.2 氯化钡：分析纯，配成10%水溶液。

2.3.3 硝酸银：分析纯，配成3%水溶液。

2.3.4 甲基橙：配成0.02%水溶液。

2.4 试验步骤

2.4.1 将试样燃烧后依弹热值测定法1.4.9所取得的氧弹中的洗涤液过滤，然后加入蒸馏水使达到300～350毫升，往所得的滤液中加入甲基橙指示剂2～3滴，并加入少许盐酸，随后加热至将近沸腾，并逐渐加入10毫升热至沸腾的10%氯化钡溶液，将含硫酸钡沉淀的烧杯，在沸腾的水浴上放置2小时。

2.4.2 将烧杯中的内容物，用定量滤纸过滤后，在滤纸上的硫酸钡沉淀用热水洗涤，直至氯离子完全除去（滴1滴滤液在硝酸银溶液中不呈现浑浊）为止。

2.4.3 将带有沉淀的滤纸，移置于瓷坩埚中，稍微压紧，然后小心地将坩埚预热（在电炉或酒精灯上），使滤纸先干燥，然后炭化和灰化。但勿使滤纸燃烧。其后，将坩埚及其内容物放在高温炉中，在800～850℃下煅烧，使其达到连续两次称量间的差小于0.001克为止。

2.4.4 试样的硫含量 S（%）按式（5）计算：

$$S=\frac{G_1\times 0.1373}{G}\times 100 \qquad \cdots\cdots(5)$$

式中：G_1——所得硫酸钡沉淀的重量，克；

0.1373——硫酸钡重量换算为其中所含硫重量的系数；

G——试样的重量，克。

2.5 总热值的计算

2.5.1 计算总热值时，须向试样的弹热值中引入酸的生成修正数，即由二氧化硫生成硫酸的热量；由氮生产硝酸的热量；酸类溶解于水的热量。氧弹洗涤液中的硫，由二氧化硫变成硫酸及硫酸溶解于水

的热量，采用硫含量每1％相当于22.5卡/克。氧弹所生成的硝酸量，不作实验测定。其生成及溶解于水的热量N采用12卡/克（轻质燃料）或10卡/克（燃料油和重油）。

2.5.2 试样的总热值Q_z（卡/克）按式（6）计算：

$$Q_z = Q_b - (22.5S + N) \quad \cdots\cdots (6)$$

式中：Q_b——试样的弹热值，卡/克；

22.5——每1％硫变成硫酸及硫酸溶解于水的热量，卡/克；

S——按式（5）计算出的试样硫含量，％；

N——硝酸的生成及溶解于水的热量，卡/克。

注：对于硫含量不大于0.2％的燃料，酸的总修正数采用15卡/克。氧弹洗涤液中的硫，不用实验测定，此注不适用于仲裁试验。

3 净热值测定法

3.1 方法概要

本方法是用实验方法或按公式计算的方法测定试样中的氢含量（只有在特别准确的分析测定时，才用试验方法测定氢含量），向总热值中引入水蒸气生成热的修正数，即得净热值。

在氧弹内压缩氧气中，放入已知重量的吸有硫酸的浮石作为吸水剂，同时用封上胶片的小皿燃烧所称得的试样，但不计算热值。将氧弹置于沸腾的水中及空气中以吸收水分。然后测定浮石所吸收的水量。

3.2 仪器

3.2.1 弹热值测定法1.2.1所指定的仪器。

3.2.2 瓷刮勺。

3.2.3 瓷坩埚：矮型，3号或4号（视量热弹底部大小而定），盛吸水剂用（附有特制的玻璃三角架）。

3.2.4 蒸发皿：4号或5号。

3.2.5 称量瓶：矮型，直径35～50毫米（视盛吸水剂的瓷坩埚的大小而定）；高型，直径30～40毫米，高45～60毫米，作为保存新制备的浮石用。

3.2.6 带盖的金属罐：直径150～160毫米，高200～220毫米，盛热水用。

3.2.7 电炉。

3.2.8 干燥器。

3.3 试剂

3.3.1 浮石：多孔的。

3.3.2 硫酸：分析纯。

3.4 对仪器、材料与试剂的特殊要求

3.4.1 用于测定氢含量的氧弹，应检查其密闭性。不应漏气。在使用前将氧弹干燥。为此，打开排气阀若干转，用氧气吹，并装入吸水剂（硫酸浸透的浮石）。打开排气阀并将盖拧入一半，这样放置至少1小时。同时必须注意使导电销的末端及氧弹氧气管的末端，距离装吸水剂的瓷坩埚边缘不小于20毫米。

注：最好使用单独的氧弹测定氢含量。在这种情况下，氧弹在不用时，装入吸水剂。只有吸收水分不完全时，才更换吸水剂。

3.4.2 装有吸水剂的瓷坩埚的称量瓶及装有硫酸浸透的浮石的称量瓶，必须在干燥器中保存。

3.4.3 盛吸水剂的瓷坩埚，应在干燥器中保存，在使用之后，应该用水洗净并干燥。

3.5 试验步骤

3.5.1 吸水剂的制备：

3.5.1.1 将约150～200克浮石打成碎块，并选取（或筛取）3～5毫米的碎粒。将准备好的碎粒在800℃的高温中煅烧1.5～2小时，将冷却的浮石置于瓷皿中，注入硫酸使成稠糊状的物质，并移置于电炉上。

3.5.1.2 将带有硫酸的浮石加热至沸腾，同时用玻璃棒偶尔搅拌一下混合物。煮沸30分钟后，使盛有浮石的瓷皿稍稍冷却，检查吸酸是否充分：如酸已完全渗入时，则再加入10～15毫升的硫酸，再煮沸半小时。小心地将其过剩部分倒出，然后再将混合物煮沸。经过1小时的煮沸后，将瓷皿从电炉上取下，使冷却至硫酸停止蒸发为止。然后再将温热的浮石移置于几个称量瓶中，保存在干燥器里。这样制得的浮石，从外观看必须是干燥的。

注：使用过的浮石亦用此法进行再生，在处理时须加入少量的硫酸。

3.5.2 空白试验：

3.5.2.1 将7～8克用硫酸浸透的浮石置入坩埚中，并在盖好的称量瓶中称量这份浮石和坩埚的重量，称准至0.0002克。然后，将坩埚迅速置于氧弹底部的玻璃三角架上，然后将氧弹盖拧紧。

3.5.2.2 由进气阀的管，小心地（不使浮石被吹散）用氧气将氧弹充至30～32公斤力/厘米^{2}的压力（不使空气从弹中排出），然后在室温下放置1小时。

3.5.2.3 在4～5分钟内，小心地将氧气从氧弹中放出，拧开盖，迅速将盛浮石的坩埚从氧弹中移入称量瓶中，并测定浮石中增加的水量。

3.5.2.4 空白试验至少进行两次，如试验结果有显著的变动（1～2毫克以上）时，则须进行补充测定。

最后，算出氧气中的水分、氧弹体积中空气的水分、氧弹内表面所吸附的水分、以及吸收剂在由称量瓶与氧弹间来回移动时所吸收的水分的平均修正数。在每次更换氧气瓶时，必须测定水分的修正数。

3.5.3 氢的测定：

3.5.3.1 将蒸馏水装入量热容器中，无须精确称量，但其数量须使氧弹沉没至阀的锁紧螺母处，水的温度应与室温相同。将装水的容器置于热量计外壳中的绝缘底座上。

3.5.3.2 在盖好的称量瓶中的瓷坩埚里，称量7～8克用硫酸浸透的浮石称准至0.0002克，在装入氧弹前，将装浮石的称量瓶置于干燥器中。

3.5.3.3 试验轻质石油产品时，用注射器向按弹热值测定法1.5.4准备好的小皿中，由侧孔注入试样，小心地用塞将孔塞上。试验重质石油产品时，向按弹热值测定法1.5.4.1中准备好的小皿中加入试样0.3～0.4克（对于含氢较多的石油产品则酌量减少），并称其重量，准确至0.0002克。

3.5.3.4 将盛有试样的小皿固定在电极的环上，同时使塞通过环的开口，然后将导火线的一端接于电极上，试验轻质石油产品时，将导火线的另一端穿过点火小条并固定于电极的另一端。试验重质石油产品时，将导火线的中段浸在小皿的试样中，使导火线呈U字形（如图4），两端分别固定在电极上。

3.5.3.5 将盛有硫酸浸透的浮石的坩埚移置于氧弹底部的玻璃三角架上，小心地用手将盖拧紧，并由进气阀的管小心地（避免使胶片发生破裂及浮石被吹散）用氧气将氧弹充至30～32公斤力/厘米^{2}的压力，又不使空气由氧弹中排出。

将氧弹小心地浸入装水的量热容器中，将导线接在氧弹电极上。把搅拌器及温度计浸入水中，用盖将外壳盖好，然后开动搅拌器。

3.5.3.6 将全部装置在搅拌下装置2～3分钟，使温度均匀。然后将点火电路接通，按温度计水银柱的上升（或按指示灯）观察试样是否发火。

3.5.3.7 将氧弹自量热器中取出，使铜线由阀头上的孔穿过，然后再将氧弹移入预先准备好沸腾水的金属罐中，并将这金属罐放在电炉上。往金属罐中注水时，应使达到标记处，以使氧弹沉入时完全淹没。

将氧弹在沸水中放置30分钟，然后将氧弹自水中取出，在室温下放置1小时，若氧弹在此期间并

未完全冷却，则可将其沉入冷水中2～3分钟，以达到室温为止。

3.5.3.8 在4～5分钟内慢慢地将气体从氧弹中放出，拧开盖，迅速将盛浮石的坩埚从氧弹中移入称量瓶中，并测定浮石中增加的水量。

3.5.3.9 检查氧弹的内表面，以确定试样是否完全燃烧及湿气是否完全被吸收。氧弹的内表面应是干燥的。但在燃烧含大量硫的石油产品情况下，由于与空气接触可稍呈湿润。

如在氧弹内壁上存有烟炱或未被吸收的水分时，则该试验作废。

3.5.3.10 将使用过的浮石收集到有磨口的广口瓶中，以备再生。

3.5.4 氢含量的计算：

3.5.4.1 轻质试样氢含量H（%）按式（7）计算：

$$H=\frac{(G_2-G_1)0.1119\times 100-H_J\cdot G_3}{G} \quad \cdots\cdots (7)$$

式中：G_2——用硫酸浸透的浮石在试样燃烧后增加的重量，克；

G_1——用硫酸浸透的浮石在空白试验后增加的重量，克；

0.1119——水重量换算成含氢重量的系数；

G_3——小皿上的胶片重量，克；

G——试样的重量，克；

H_J——胶片的氢含量，按式（8）计算，%。

胶片中的氢含量（H_J），亦按本方法测定，但须有下列更改，在内敷煅烧石棉的小皿中燃烧胶片，但不用覆盖点火胶片；燃烧时将胶片卷成重0.5～0.7克的紧密小团，刺穿后用导火线缠缚，并固定在小皿上方的氧弹的电极上，氧弹的放置时间在沸水中为15分钟，在空气中为30分钟。

胶片中的氢含量H_J（%）按式（8）计算：

$$H_J=\frac{(G_2-G_1)0.1119}{G}\times 100 \quad \cdots\cdots (8)$$

式中：G_2——用硫酸浸透的浮石在胶片燃烧后增加的重量，克；

G_1——用硫酸浸透的浮石在空白试验后增加的重量，克；

0.1119——水重量换算成氢重量的系数；

G——胶片的重量，克。

3.5.4.2 重质试样氢含量H（%）按式（9）计算：

$$H=0.1119\left[\frac{(G_2-G_1)100}{G}-W\right] \quad \cdots\cdots (9)$$

式中：G_2——用硫酸浸透的浮石在试样燃烧后增加的重量，克；

G_1——用硫酸浸透的浮石在空白试验后增加的重量，克；

G——试样的重量，克；

W——试样中的水含量，%；

0.1119——水重量换算成氢重量的系数。

3.5.4.3 试样及胶片中的氢含量，取不少于两次测定结果的算术平均值，其差数不应超过0.2%。

3.5.5 按经验公式计算氢含量

轻质石油产品氢含量H（%）按式（10）计算：

$$H=0.005Q_D-41.4 \quad \cdots\cdots (10)$$

式中：Q_D——试样的弹热值，卡/克；

0.005和41.4——经验系数。

重质石油产品氢含量H（%）按式（11）计算：

$$H=0.0047Q_{D/C}-37.6 \quad \cdots\cdots (11)$$

式中：$Q_{D/C}$——不含水试样的弹热值，按式（11）计算，卡/克；

0.0047和37.6——经验系数。

3.6 净热值的计算

3.6.1 计算试样的净热值时，要在总热值中修正水蒸气在氧弹中凝结所放出的热量。

3.6.2 试样的净热值Q_1（卡/克）按式（12）或（13）计算：

轻质油品：$$Q_1 = Q_Z - 6 \times 9H = Q_Z - 54H \quad \cdots\cdots (12)$$

重质油品：$$Q_1 = Q_Z - 6(9H + W) \quad \cdots\cdots (13)$$

式中：Q_Z——试样的总热值，卡/克；

6——在氧弹中水蒸气每1%（0.01克）在凝结时放出的潜热，卡/克；

9——氢含量百分数换算为水含量百分数的系数；

H——试样中的氢含量，%；

W——试样中的水含量，%。

3.7 精密度

3.7.1 在氧弹中测定总热值与净热值的结果，计算准确到1卡/克。最后结果算成整数，并准确到10卡/克，个位数字以四舍五入处理。

7.2 以氧弹测定石油产品热值时，应作重复试验，其结果间的差数不得超过30卡/克，若超过此值，则进行第三次测定，取其在允许差数范围内的两次测定结果的算术平均值，作为试验结果。

若第三次测定结果与前两次结果的差数，都在允许差数范围内，则取三次测定的算术平均值作为试验结果。

3.8 分析数值的换算

3.8.1 燃料不含水分时，按式（4）、（6）及（12）或（13）所得的热值，相当于使用燃料（即燃料在使用状态时）及干燥燃料的热值，即：

$$Q_{D/S} = Q_{D/G} = Q_{D/F} \quad \cdots\cdots (14)$$

$$Q_{Z/S} = Q_{Z/G} = Q_{Z/F} \quad \cdots\cdots (15)$$

$$Q_{J/S} = Q_{J/G} = Q_{J/F} \quad \cdots\cdots (16)$$

式中：$Q_{D/S}$、$Q_{Z/S}$、$Q_{J/S}$——依次为使用燃料的弹热值、总热值、净热值，卡/克；

$Q_{D/G}$、$Q_{Z/G}$、$Q_{J/G}$——依次为干燥燃料的弹热值、总热值、净热值，卡/克；

$Q_{D/F}$、$Q_{Z/F}$、$Q_{J/F}$——依次为分析数值的弹热值、总热值、净热值，卡/克。

3.8.2 燃料含有水分时，分析时不用脱水，分析数值按下列各式换算：

3.8.2.1 换算为干燥燃料的热值公式：

$$Q_{D/G} = Q_{D/F}\frac{100}{100 - W} \quad \cdots\cdots (17)$$

$$Q_{Z/G} = Q_{D/F}\frac{100}{100 - W} \quad \cdots\cdots (18)$$

$$H_G = H\frac{100}{100 - W} \quad \cdots\cdots (19)$$

$$Q_{J/G} = Q_{Z/G} - 54H_G \quad \cdots\cdots (20)$$

式中：$Q_{D/G}$、$Q_{Z/G}$、$Q_{J/G}$——依次为干燥燃料的弹热值、总热值、净热值，卡/克；

$Q_{D/F}$、$Q_{Z/F}$——依次为分析数值的弹热值、总热值，卡/克；

H_G——干燥燃料的氢含量，%；

H——试样的氢含量，%；

W——试样的水含量，%。

3.8.2.2 换算为使用燃料的热值公式：

$$Q_{D/S}=Q_{D/F} \quad \cdots\cdots (21)$$

$$Q_{Z/S}=Q_{Z/F} \quad \cdots\cdots (22)$$

$$Q_{J/S}=Q_{Z/S}-6(9H-W) \quad \cdots\cdots (23)$$

式中：$Q_{D/S}$、$Q_{Z/S}$、$Q_{J/S}$——依次为使用燃料的弹热值、总热值、净热值，卡/克；

$Q_{D/F}$、$Q_{Z/F}$——依次为分析数值的弹热值、总热值，卡/克；

W——试样的水含量，%；

H——试样的氢含量，%。

附加说明：

本标准由中华人民共和国石油工业部提出。

本标准由石油化工科学研究院起草。