

火药爆热热量计检定用标准物质的研制

赵宏立, 李 强

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 采用硝化棉、硝化甘油、中定剂和凡士林为火药爆热热量计检定用标准物质的组成成分, 通过生产工艺优化制备出该标准物质。对标准物质特性量值(爆热值)的均匀性采用方差分析方法进行检验, 并进行1a以上的稳定性考核, 并且通过定值、定值结果的不确定度分析以及在不同单位火药爆热热量计上的试用表明, 该标准物质特性量值准确、可靠, 均匀性和稳定性好, 可以达到火药爆热量值传递以及校准和检定火药爆热测试仪器的要求。

关键词: 应用化学; 火药; 爆热; 热量计; 标准物质

中图分类号: TJ55; TQ562

文献标识码: A

文章编号: 1007-7812(2006)01-0072-03

Development of Reference Material for Verifying Calorimeter of Propellant Explosion Heat

ZHAO Hong-li, LI Qiang

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: A reference material for calibrating and verifying the calorimeter of propellant explosion heat is composed of nitrocellulose (NC), nitroglycerine (NG), centralite and vaseline. The reference material of propellant explosion heat is prepared by an optimized production process. The homogeneity of characteristic value of the reference material is tested by means of the variance analysis method and its stability has been examined for more than one year. The results obtained by the measurement and traceability of explosion heat value, uncertainty analysis of certified value, and test with different calorimeters of explosion heat in various department indicate that the reference material has good homogeneity and stability, and accurate and reliable characteristic value, and can meet the requirements of transferring the certified value of explosion heat and calibrating and verifying the calorimeter of propellant explosion heat.

Key words: applied chemistry; gun propellant; explosion heat; calorimeter; reference material

引 言

火药爆热是火药能量示性数中重要的参量之一。火药爆热值一般通过理论计算和实际测量获得, 理论计算是根据热力学中盖斯定律来计算的。通常在火药配方设计阶段进行爆热的理论值计算, 但在火药生产、校验及贮存过程中都以爆热实际测量值作为依据, 因而火药爆热实际测量值的准确性和可靠性是至关重要的。

火药爆热值的测量是在绝热式氧弹热量计或恒温式氧弹热量计中进行, 并分别按照国军标“爆热和

燃烧热(绝热法)”或“爆热和燃烧热(恒温法)”进行测量。在我国国防系统的火炸药研究、生产、试验、贮存和使用的部门基本上配套的都是该类型仪器并遵照国军标的方法进行爆热的测量。但是在火药爆热值测试中, 没有适合火药爆热量值传递用的标准物质, 致使无法校准测量仪器、控制检测方法, 使爆热值的可靠性和可比性差。为此, 研制火药爆热热量计校准和检定用标准物质(以下简称火药爆热标准物质), 对于解决火药爆热热值的量值传递非常重要。本研究以国家一级标准物质规范和国防专用标准物质管理办法的要求, 研究和制备出了符合国防专用的火药爆热标准物质。

收稿日期: 2005-01-12; 修回日期: 2005-08-25

作者简介: 赵宏立(1972-), 男, 工程师, 主要从事火药性能检测技术研究。



1 火药爆热标准物质的研制

1.1 爆热标准物质的制备

火药爆热值与火药的成分有直接关系, 因而标准物质原材料的筛选是标准物质制备的关键。原材料的选择按以下要求进行: 均匀性、稳定性好; 原材料来源广泛且都是火炸药常用原材料, 性能检测方法标准; 特性量值性能稳定、重复性好; 制备标准物质爆热的特性量值在4800~5000J/g。因此, 选用硝化棉、硝化甘油、中定剂和凡士林作为火药爆热标准物质的主要原材料。

爆热标准物质制备按照如下工序进行: 原材料准备、吸收、湿混、压延塑化驱水、挤压成型、切药、筛选、混同、包装, 同时对主要的工艺条件和工艺参数进行优化控制后, 制得一定数量的标准物质。

1.2 爆热标准物质均匀性检验

均匀性是标准物质必须具备的基本特性之一。具体是指标准物质总体的所有大小的量之间其特性值没有显著差别, 也就是标准物质的特性值在规定的不确定度范围之内。为了检验标准物质爆热特性量值的均匀性, 从制备的100袋中随机抽取4袋作为样本(按随机数表所示方法抽样, 抽样数量占总数的2%~4%), 再从每袋各取100g, 采用不确定度小的实验方法, 对抽样的各样品在同样的实验条件下进行测定, 使各样品间的差异完全由样品的不均匀性反映出来。表1是标准物质爆热量值均匀性测定数据, 其中 Q 为爆热值。

表1 标准物质爆热量值均匀性测定结果

Table 1 Homogeneity test results of the explosion heat value of the reference material

序号	$Q/(J \cdot g^{-1})$					$\bar{Q}/(J \cdot g^{-1})$
	1	2	3	4	5	
1	4898	4900	4899	4906	4900	4900.6
2	4902	4900	4904	4902	4903	4902.2
3	4904	4899	4896	4899	4904	4900.4
4	4901	4904	4901	4900	4902	4901.6

利用方差分析方法进行均匀性检验。计算组间平方和 $q_1=10.8$ 、组内平方和 $q_2=106.4$, 统计量 $F=\frac{q_1/v_1}{q_2/v_2}=0.54$ 。对给定的显著性水平 $\alpha=0.05$ 以及自

由度 $v_1=3$ 、 $v_2=16$, 可由 F 分布查得临界值 $F_{0.05}(3, 16)=3.24$, 此时 $F < F_{0.05}(3, 16)$, 则认为组内与组间无明显差异, 从而表明标准物质爆热特性量值是均匀的。

1.3 爆热标准物质稳定性检验

爆热标准物质的稳定性是用来描述爆热标准物质的特性量值随时间变化的情况。为了评定爆热标准物质的稳定性, 在贮存期间定期抽样测定。在测量误差中, 除测量本身由于方法、测量仪器、实验条件的变化等带来测量误差外, 爆热标准物质可能发生的变化也会带来误差。为了突出爆热标准物质变化所引起的误差, 在每一次测量过程中, 应尽可能控制各种条件, 使其趋于一致, 使测量结果之间的差异着重反映出由爆热标准物质变化所引起的误差。

对于稳定性好的爆热标准物质, 在规定期限内, 任一次测量所得的爆热值 \bar{Q}_i 应有:

$$|\bar{Q}_i - \bar{Q}_{\text{标}}| \leq t_{\alpha}(n-1) \frac{S}{\sqrt{n}}$$

式中, \bar{Q}_i 为任一次测量所得爆热平均值; $\bar{Q}_{\text{标}}$ 为该标准物质爆热值的标准值; $t_{\alpha}(n-1)$ 为 t 分布的临界值, 查表可得; S 为标准偏差; n 为测量次数。经多次测量, 标准值 $\bar{Q}_{\text{标}}$ 的随机不确定度为:

$$\pm t_{\alpha}(n-1) \frac{S}{\sqrt{n}} = \pm 1.9J/g_0$$

表2列出了第0, 182d, 334d, 385d测定的标准物质爆热值及统计分析与检验结果。可以看出, 火药爆热标准物质在365d以上的贮存期间内稳定性测量值及其与标准值之间的偏离程度, 同时该标准物质在此期间内任一次测量其爆热值总在标准值的随机不确定度内变化, 从而表明该爆热标准物质的稳定性很好, 其稳定性至少在365d以上。

1.4 爆热标准物质的定值及结果

标准物质研制过程就是赋予标准物质准确量值溯源性的过程。在爆热标准物质定值过程中, 通过以下方法保证爆热量值的可溯源性: 实验室通过了计量认证, 具有可靠的质量保证体系, 同时定期对测量定值仪器进行计量校准, 对采用的测量方法进行了深入的研究, 保证定值方法在理论和实践上经检验证明准确可靠; 对测量方法、测量过程和样品处理过程所固有的系统误差和随机误差进行了系统的研究; 选用具有可溯源的基准物质, 美国国家标准

和技术研究院(NIST)的苯甲酸标准物质 39j(标准热值 $(26434 \pm 3)\text{J/g}$)。在上述溯源性保证方案之下,

测量标准物质的爆热量值,得到火药爆热标准物质的标准值为 4885 J/g 。

表 2 爆热标准物质稳定性测试及检验结果

Table 2 Stability test and check results of the explosion heat value of the reference material

测试间隔/d	$Q/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$				$\bar{Q}_i/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\bar{Q}_{\text{标}}/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$ \bar{Q}_i - \bar{Q}_{\text{标}} /(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	是否小于 1.9J/g
0	4891	4885	4883	4885	4886.0		0.9	是
182	4883	4886	4890	4888	4886.8		1.7	是
334	4884	4887	4882	4887				
	4880				4884.0	4885.1	1.1	是
385	4892	4888	4888	4889				
	4890	4878	4883	4886	4886.8		1.7	是
	4881							

1.5 爆热标准物质特性量值的不确定度

火药爆热标准物质特性量值的不确定度评估是研制火药爆热标准物质的核心,其量值的不确定度大小将直接影响到量值传递的可靠程度。爆热标准物质标准值不确定度来源主要由 3 个部分组成:第一部分是通过测量数据的标准偏差、测量次数及所要求的置信概率按统计方法计算出 u_1 (A类不确定度);第二部分是通过测量影响因素的分析估计出其大小 u_2 (B类不确定度);第三部分是物质的均匀性和物质在有效期内的变动性所引起的不确定度 u_3 (通过实验数据按统计方法算出属A类不确定度),最后综合给出标准物质标准值的不确定度。通过分析评估得到 $u_1 = 0.6\text{ J/g}$, $u_2 = 2.6\text{ J/g}$, $u_3 = 0.8\text{ J/g}$, 标准不确定度为 $u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} = 2.8\text{ J/g}$, 扩展不确定度为 $U = k u_c = 2 \times 2.8 = 5.6\text{ J/g}$, 因此,火药爆热标准物质的爆热标准值为 $(4885.1 \pm 5.6)\text{ J/g}$ 。

1.6 爆热标准物质的试用

在标准物质研制成功后,分别在 7 个单位、不同型号的火药爆热热量计上进行试用,结果表明,爆热标准物质的特性量值准确、可靠,可以达到量值传递的目的。

2 结 论

(1) 研制的爆热标准物质特性量值显著,经均匀性和稳定性检验后,达到国防专用标准物质的要求。

(2) 爆热标准物质的研制成功,对于统一火药爆热测试的量值,校准和检定火药爆热热量计测量仪器具有重要的作用。

参考文献:

- [1] 赵宏立. 火药爆热标准物质标准值的不确定度分析[J]. 计测技术, 2005(4): 41-44
- [2] 刘继华. 火药物理化学性能[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
- [3] 全 浩. 标准物质及其应用技术[M]. 北京: 中国标准出版社, 1990
- [4] 韩永志, 韩 冰. 标准物质质量值的溯源性及不确定度[J]. 化工标准, 2002(2): 22-24
- [5] 黄亚峰, 王晓峰. Ti-Ni 复合合金化炸药的爆炸反应机理[J]. 火炸药学报, 2004, 27(4): 26-28
- [6] 刘 萍, 许西宁. 火炸药撞击感度标准装置及其测量不确定度分析[J]. 火炸药学报, 2003, 26(2): 16-18