

兵工民品行业计量技术规范项目建议书

项目名称	硝化棉含氮量干涉仪校准规范		
制定或修订	<input checked="" type="checkbox"/> 制定 <input type="checkbox"/> 修订	被修订计量技术规范号	/
计量技术规范性质	<input type="checkbox"/> 检定规程 <input checked="" type="checkbox"/> 校准规范	计量技术规范类别	<input type="checkbox"/> 重点 <input checked="" type="checkbox"/> 基础
主要起草单位	中国兵器工业第二〇四研究所		
联系人	高敏	联系电话	15353660051
任务年限	2 年	申请经费	10 万元
参加单位	北方化学工业股份有限公司，兵器工业卫生研究所		
目的、意义和必要性	<p>1、目的和意义</p> <p>硝化棉是硝酸和棉纤维作用后，硝基取代纤维素分子羟基上的氢而生成的一种化合物，其反应通式如下：</p> $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + n \cdot r \cdot HNO_3 \rightleftharpoons [C_6H_7O_2(OH)_{3-r}(ONO_2)_r]_n + n \cdot r \cdot H_2O$ <p>硝化棉的酯化度就是指纤维素分子中，有多少羟基上的氢被硝基取代。表示的方法有三种。</p> <p>（1）酯化度（r）：纤维素大分子中，每个葡萄糖基上羟基的氢被硝基取代的数目叫做酯化度，以符号 r 表示，单位为 1。酯化度也可称为取代度，这是一种理论上的表示方法，实际上很少应用。</p> <p>（2）含氮量（N）：硝化棉所含氮原子的质量百分数叫做含氮量，以符号 N 表示，单位为 %。这种表示方法在研究工作中用得较多，工业上也有应用。</p> <p>（3）硝化度（NO）：1 g 硝化棉中所含的氮全部生成氧化氮气体，在标准状况下所占有的体积（mL），俗称硝化度，以符号 NO 表示，单位 mL/g，现在工业上普遍采用这种表示方法表示含氮量。</p> <p>以上三种表示方法可以进行互相换算，其中含氮量（N）和硝</p>		

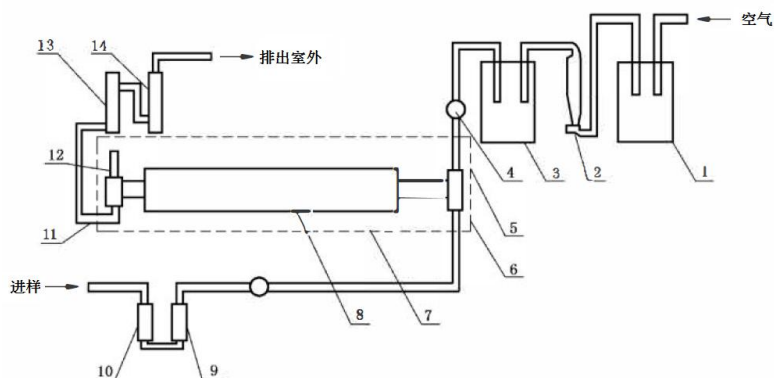
化度（NO）的关系如下：

$$NO = \frac{N}{100 \times 14.0067} \times 22394 = \frac{497.66r}{3.603 + r} = 15.988N$$

硝化棉是重要的军民用基础原材料，根据用途分为军用硝化棉和民用硝化棉两大类。而硝化棉的用途随含氮量不同而异，所以工艺生产中必须将含氮量控制在适当的范围内。含氮量低于 12.5% 的硝化棉主要用在民用工业领域，如作为原材料用于医药工业、农业、化妆品等领域；含氮量高于 12.5% 的硝化棉主要用于火箭推进剂、发射药及炸药等领域。

含氮量是决定硝化棉应用的最重要的指标之一，它决定着硝化棉能量的高低以及质量的优劣，含氮量对其物理和化学性质如溶解度、粘度和安定度等有很大的影响。

测定硝化棉含氮量的方法很多，一些方法是依据化学反应原理进行测定的，另一些则是在测定硝化棉物理特性基础上计算其含氮量的高低，这些物理特性与硝化棉氮量高低有直接关系。据不完全统计，目前有十余种硝化棉含氮量的测试方法，如五管氮量计法、气体干涉仪法、狄瓦尔德合金还原法、水杨酸-亚钛法、红外光谱法、¹³C-NMR 核磁技术、元素分析法、膜折射率法、偏光色法等。



- | | | |
|-------------|--------------|-----------------|
| 1、3-硅胶干燥管； | 7-气室标准管； | 12-干涉仪气室标准管出气口； |
| 2-碱石灰吸收管； | 8-气室测量管； | 13-温度计及保温套； |
| 4-微孔烧结板过滤器； | 9-玻璃毛虑器； | 14-转子流量计。 |
| 5-气室标准管进气口； | 10-无水硫酸铜吸收塔； | |
| 6-气室测量管进气口； | 11-气室测盘管出气口； | |

图 1 硝化棉含氮量干涉仪结构图

在这些测试方法中，气体干涉仪法是工业上最常用的标准测试

	<p>方法，干涉仪及其附属装置结构如图 1 所示。但是气体干涉仪法的试验设备老旧，投入使用后未统一校准，各企业参差不齐。各军品、民品气体干涉仪法测含氮量仪器生产厂家不同，所测含氮量数据分散，可比性差，量值准确度差。同时无法准确评价硝化棉含氮量检测人员的检测水平和实验室的检测能力。未校准过的气体干涉仪用于测定工业生产硝化棉含氮量，无法使得实验数据准确、可靠，服务于硝化棉制造与分析领域。</p> <p>如何校准现有气体干涉仪，用于测定工业生产硝化棉含氮量，使得实验数据准确、可靠是目前硝化棉制造与分析领域存在的难题。</p> <p>2、解决行业、产业的问题</p> <p>制定后的校准规范，能满足硝化棉含氮量气体干涉仪测试装置的校准要求，综合性能评价指标更科学，量值传递得到保障，确保我国硝化棉含氮量评价的科学性和可靠性。</p> <p>3、查新查重情况</p> <p>国家、本行业或其他行业有相关技术规范。</p> <p>GB/T 36526-2018 工业用硝化纤维素测试方法</p> <p>GJB 337-1987 硝化棉含氮量测定方法（干涉仪法）</p>
产业链应用	<p>1. 重点产业链方向</p> <p>硝化棉产业链一般包括原材料供应链、硝化棉生产链以及硝化棉下游应用市场链。原材料供应链一般包括棉花生产，硝化酸供应和溶剂提取原料供应。硝化棉生产链一般是以硝化棉厂为中心，包括硝化棉材料的制备，加工和销售等环节。硝化棉下游应用市场链一般包括工程建筑，医药，军事和工业等领域。其中民品的重点产业链应用方向在医药工业领域。</p> <p>在医药领域，硝化棉可以作为药物的载体或辅助材料，用于制备某些特殊药物剂型，如药膜、软胶囊等。硝化棉具有优良的溶解性和稳定性，能够为药物的缓释提供理想的条件。同时硝化棉可用于生产多种药物，如抗生素、避孕药、癌症药物等。随着人们对健康的关注不断提高，医药市场的需求将会不断增加。</p> <p>但由于硝化棉在某些特定条件下具有潜在的爆炸性风险，在使用时必须遵守安全规范以确保安全。所以硝化棉的储存和运输必须严格按照相关规定进行以防止任何潜在的危险情况发生。加强对硝化棉的认知和安全规范确保安全高效的应用于各个领域发挥其价</p>

	<p>值服务于社会经济发展和人类进步事业。</p> <p>2. 对本行业重点产业链的支撑作用</p> <p>含氮量决定着硝化棉质量的优劣，含氮量对其物理和化学性质如溶解度、粘度和安定度等有很大的影响。尤其在医药工业领域，硝化棉可以作为药物的载体或辅助材料，用于制备某些特殊药物剂型，如药膜、软胶囊等。所以它的溶解性和稳定性能够为药物的缓释提供理想的条件。而含氮量最常用的方法是气体干涉仪法，同时是分析硝化棉含氮量最快速、简便的方法。</p> <p>气体干涉仪法是分析硝化棉含氮量最常用的方法。它是将硝化棉在密闭容器中爆燃，不同硝化度的硝化棉由于其分子组成不同，爆燃后气体的组分不同，因而引起混合气体折射率的微小差异，在气体干涉仪中，测量出它相对的折射率差，就可换算出硝化棉的硝化度。</p> <p>未校准过的气体干涉仪用于测定工业生产硝化棉含氮量，无法使得实验数据准确、可靠，服务于硝化棉在医药工业领域的应用。所以如何校准现有气体干涉仪来测定硝化棉含氮量，使得实验数据准确、可靠，支撑保障硝化棉在医药工业领域制备特殊药物剂。</p>
范围和主要 计量特性	<p>1.适用范围</p> <p>本校准规范适用于新制造、使用中、维修后的硝化棉含氮量干涉仪的校准。</p> <p>2、计量技术规范主要计量特性的技术指标</p> <p>校准计量标准器具的计量特性的示值范围、精度等和被校器具的计量特性包括外观、工作正常性、测试重复性、稳定性、示值误差校准、校准的不确定度分析。</p> <p>a、校准计量标准器具的计量特性</p> <p>(1) 标准物质</p> <p>标准物质硝化棉（B 棉）的含氮量为 $(13.33 \pm 0.02)\%$，$(k=2)$。</p> <p>标准物质硝化棉（D 棉）的含氮量为 $(12.00 \pm 0.02)\%$，$(k=2)$。</p> <p>标准物质硝化棉（E 棉）的含氮量为 $(12.90 \pm 0.02)\%$，$(k=2)$。</p> <p>(2) 空盒气压表</p> <p>压力范围 80kPa~106kPa，压力示值误差不超过 ± 1.0 kPa，重复性 ≤ 1.0 kPa。温度范围 10℃~40℃，温度示值误差 $\pm 1^\circ\text{C}$，重复性 $\leq 1^\circ\text{C}$。</p> <p>(3) 专用钢瓶</p>

	<p>体积范围为 300 mL±10 mL。气密性完好。</p> <p>(4) 重复性</p> <p>待气体干涉仪零点校正后,进行标准物质硝化棉的含氮量测试试验,重复性不大于 1%。</p> <p>(5) 含氮量示值误差</p> <p>选用硝化棉标准物质(B 棉、D 棉、E 棉任意一种)进行测试,测试结果与硝化棉标准物质标准值进行比较。含氮量示值误差不大于 0.05%。</p> <p>3.校准方法</p> <p>(1) 外观检查</p> <p>①气体干涉仪电镀表明、油漆表面、零件表面洁净干燥,支架、气室完好。</p> <p>②本体支架和 100 m 气室完好,分度值为 0.1℃的温度计应保持刻度线清晰并通过检定。</p> <p>(2) 工作正常性</p> <p>①气体干涉仪各部件电缆连接可靠,通电后工作正常。</p> <p>②各调整机构工作时应平稳,无卡顿和松动现象。</p> <p>③调节灯丝像移动均匀准确,纵向可使成像聚焦在狭缝上。</p> <p>④灯丝移动范围,横向 3mm。</p> <p>⑤气体干涉仪工作时,屏幕上的干涉条纹清晰、明亮,但不得有耀眼的眩光。干涉条纹的彩色中心亮,条纹对称,黑色条纹容易分辨。</p> <p>⑥干涉条纹应在视场中央,并处于铅垂位置。</p> <p>⑦分界线的目视宽度不大于 0.2mm,干涉条纹应与分界线垂直,分界线应在长方形视场中间并与上下边缘平行,分界线上下的干涉条纹亮度应基本相同。</p> <p>(3) 温度仪表的校准</p> <p>具有相应检定证书或校准证书,证明其满足相应的技术要求。</p> <p>(4) 压力仪表的校准</p> <p>具有相应检定证书或校准证书,证明其满足相应的技术要求。</p> <p>(5) 专用钢瓶的校准</p> <p>①体积范围: 300 mL±10 mL; 参照按 JJG 196-2006 常用玻璃量器检定。</p> <p>②气密性: 关闭专用钢瓶阀门后无气体泄漏; 参照按 GB/T</p>
--	--

12137-2015 气瓶气密性试验方法中浸水法检定，将专用钢瓶进行抽真空，抽完后关闭阀门，将整个专用钢瓶放置在水中，观察水中是否有气泡溢出。

(6) 重复性

待气体干涉仪零点校正后，进行标准物质硝化棉的含氮量测试试验，记录含氮量值，重复 6 次，计算重复性。

$$s(\bar{x}) = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2}$$

(7) 含氮量示值误差

选用硝化棉标准物质（B 棉、D 棉、E 棉任意一种），进行六次测试，六次平均值和硝化棉标准物质标准值进行比较，进行含氮量示值误差校准。

(8) 校准的不确定度分析

采用标准物质硝化棉对气体干涉仪进行校准，校准的不确定度分析如下：

该仪器校准的不确定度来源主要有测量重复性所引入的不确定度分量 u_A 、被校准装置引入的不确定度分量 u_{B1} 和标准物质引入的不确定度 u_{B2} 。其中

a、测量重复性所引入的不确定度分量 u_A ，计算公式如下：

$$u_A = \frac{s(\bar{x})}{\sqrt{n}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \times \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2}$$

式中：

$s(\bar{x})$ ——测量平均值的实验标准偏差，%；

N_i ——第*i*次测量值，%；

\bar{N} ——*n*个测量值的算术平均值，%；

n——测量次数，*n*=6。

计算得 $s(\bar{x})=0.0017\%$ ，即 $u_A=0.0007\%$

b、被校准装置引入的不确定度分量 u_{B1}

①温度显示示值引入的不确定度 u_{BIT1}

10℃～40℃温度显示示值允许误差为±1℃，假设允许误差范围内的概率分布为均匀分布，则

$$u_{BIT1} = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0.58\text{℃}$$

②温度校准引入的不确定度 u_{BIT2}

由温度计校准证书得知，温度校准结果的扩展不确定度为

$$10^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C} \text{ 时 } U=0.20^{\circ}\text{C}, k=2, u_{BIT2}=\frac{0.20^{\circ}\text{C}}{2}=0.10^{\circ}\text{C}$$

由于以上不确定分量各不相关，故合成不确定度为：

$$u_{BT} = \sqrt{u_{BIT1}^2 + u_{BIT2}^2} = \sqrt{0.58^2 + 0.10^2} = 0.59^{\circ}\text{C}$$

查温度-含氮量关系表得 0.59°C 温度引入的含氮量不确定度 $u_{BIT}=0.010\%$ 。

③压力显示示值引入的不确定度 u_{BIP1}

$80\text{kPa}\sim 106\text{kPa}$ 压力显示示值允许误差为 $\pm 1\text{kPa}$ ，假设允许误差范围内的概率分布为均匀分布，则

$$u_{BIP1}=\frac{1}{\sqrt{3}}=0.58 \text{ kPa}$$

④压力校准引入的不确定度 u_{BIP2}

由压力计校准证书得知，压力校准结果的扩展不确定度为

$$80\text{kPa}\sim 106\text{kPa} \text{ 时 } U=1.2 \text{ kPa}, k=2, u_{P2}=\frac{1.2 \text{ kPa}}{2}=0.60 \text{ kPa}$$

由于以上不确定分量各不相关，故合成不确定度为：

$$u_{BIP} = \sqrt{u_{BIP1}^2 + u_{BIP2}^2} = \sqrt{0.58^2 + 0.60^2} = 0.83 \text{ kPa}$$

查压力-含氮量关系表的 0.83kPa 温度引入的含氮量不确定度 $u_P=0.008\%$

被校准装置引入的不确定度分量

$$u_{B1} = \sqrt{0.010\%^2 + 0.008\%^2} = 0.013\%$$

c、标准物质引入不确定度 u_{B2}

根据标准物质证书，标准物质硝化棉(B 棉)含氮量其 $U=0.02\%$ ， $k=2$ 则 $u_{B2}=0.01\%$ 。

根据标准物质证书，标准物质硝化棉(D 棉)含氮量其 $U=0.02\%$ ， $k=2$ 则 $u_{B2}=0.01\%$ 。

根据标准物质证书，标准物质硝化棉(E 棉)含氮量其 $U=0.02\%$ ， $k=2$ 则 $u_{B2}=0.01\%$ 。

则标准物质引入不确定度 $u_{B2}=0.01\%$

$$u_B = \sqrt{u_{B1}^2 + u_{B2}^2} = \sqrt{0.013\%^2 + 0.01\%^2} = 0.016\%$$

	<p>d、合成标准不确定度</p> <p>由于以上不确定分量各不相关，故合成不确定度为：</p> $u_c = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} = \sqrt{0.0007\%^2 + 0.016\%^2} = 0.016\%$ <p>e、扩展标准不确定度 U</p> <p>取 k=2，扩展标准不确定度：</p> $U = ku_c = 0.032\%$				
水平	<input type="checkbox"/> 国际先进 <input checked="" type="checkbox"/> 国内先进				
国内外情况 简要说明	1.无相关校准方法和规范； 2.未发现有知识产权的问题，或涉及专利的情况；				
推荐意见	气体干涉仪法是分析硝化棉含氮量最常用的方法，编制校准规范，能满足硝化棉含氮量气体干涉仪测试装置的校准要求，量值传递得到保障，确保我国硝化棉含氮量评价的科学性和可靠性。 建议上报《硝化棉含氮量干涉仪校准规范》。				
主要 起草单 位		技术 委员 会		部委托 支撑 单位	
	年 月 日		年 月 日		年 月 日