

文章编号: 1006-9941(2008)05-0527-04

火药燃烧气体产物检测方法研究

胡 岚, 张 皋, 王婧娜, 高朗华

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:通过自行设计的气体收集测量装置与密闭爆发器的联用,建立了火药燃气的定量测试方法,对燃气主要成分氧气、一氧化碳、一氧化氮进行了实时测定。通过标准混气装置和国标气体对测试传感器进行标定,结果相对标准偏差 $RSD \leq 0.25\%$ 。将方法应用于 shuangfang-3、ETPE、ZXR 等系列配方燃气测试,获得满意结果。

关键词:分析化学; 火药; 洁净燃烧; 气体产物; 测定

中图分类号:TJ55; O65

文献标识码:A

1 引言

钝感发射药因燃烧渐增性强、烧蚀性小等优点受到越来越多的关注。但是随之而来的如枪口烟雾增大,枪管内残渣量增多等问题也一直影响着它的发展;同时从20世纪80年代就开始的低特征信号推进剂研制随着新型含能材料的出现、新型燃速催化剂的应用得到了很大发展,但在推进剂燃烧“无烟”或“微烟”性能的研究上前人也投入了大量的精力^[1-2];无论是发射药的洁净燃烧还是推进剂的低特征信号特性,都需要对火药燃烧后产生的气体组成和含量进行分析^[3-4],以满足火药燃烧性能的研究和配方改进的要求。

西安近代化学研究所在国内率先开展了比较系统的发射药烟焰特性以及推进剂烟雾测试研究工作^[5],通过气相色谱、红外光谱完成气体成分定量。本研究利用气体采集装置与密闭爆发器直接相连,电化学传感器实时采样读数的方法,对系列钝感发射药燃烧排气中有害气体成份进行了分析,为新型发射药的洁净燃烧和性能评估提供了可靠的实验数据。

2 实验部分

2.1 实验仪器

Testo 350pro 气体分析仪(德国 Testo 公司);无油真空泵(美国);体采集装置,自制。

2.2 试剂与样品

CO 标准气体,浓度 $400 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$,国家标准物质中心研制;NO 标准气体,浓度 $1000 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$,国家标

准物质中心研制;Shuangfang-3,枪炮发射药;ETPE,自研含能热塑性弹性体发射药;ZXR,一种自研高能硝铵发射药。

2.3 气体分析仪的标定

用国家标准物质中心生产的一级标准气体 NO ($1000 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$)、CO ($400 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$) 在温度 (25 ± 2) °C) 和湿度 (60 ± 5)%、气体流速 ($1.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) 稳定的情况下对气体分析仪进行标定,连续记录实测数据 5 min,计算 $RSD \leq 0.25\%$ 时认为标定合格。

2.4 燃气的产生

利用密闭爆发器在设定压力下完成待测发射药燃烧,通过所设计的实验装置进行 CO、NO 等气体的采集并利用电化学传感器法完成气体在固定条件下的现场定量测试。

2.5 气体采集装置的设计

对于火炸药燃烧爆轰气体的测试国外已开展相关工作^[6],但由于国防技术的保密,无法得到具体信息。国内相关单位也曾利用采样袋现场取样,通过气相色谱、红外气体分析仪、傅立叶变换红外光谱对 CO、NO、CO₂ 等多种气体进行检测研究^[7-9],但实验结果的重复性差,并且无法溯源。首先,采样袋取样后到实际分析前有一个时间过程,燃气中的水汽受冷会快速凝结,对 NO 的测试影响很大;其次,气相色谱对于 NO 的测试不能使用常规 TCD 检测器,与 CO、CO₂ 等气体不能同时测定。红外光谱对于气体的定量采用的是标准气体比对法,进样与操作的要求高。两者的测试数据都存在较大误差。为了克服采样过程的水汽凝结以及不能实时分析的问题,项目组设计制作了如图 1 所示的气体采集装置,主要由进气管(1)压力平衡管及指示气囊(2)真空表头(3)测试瓶(4)三通阀(5)测试管(6)进气阀(7)(约 15 L)几个部件组成。

收稿日期: 2008-06-19; 修回日期: 2008-09-05

基金项目: 国家基础产品创新项目(项目号: A3320061374), 火炸药专项
作者简介: 胡岚(1968-), 女, 硕士, 高级工程师, 主要从事含能材料的分析测试及计量工作。

气体采集装置,可以通过优质的特氟龙软管直接与密闭爆发器排气口相连,减少采气的中间环节,减少水汽凝结对易溶性气体的影响;测量瓶通过多次空气冲洗抽空至恒定的 -0.1 MPa ,基本做到了每次测试背景值一致;测量瓶的容积是根据装药量以及火药理论比容值估算得出,在每次试验药量固定的条件下,产气量稍大于测量瓶容积,既保证了气体完全均匀充满测量瓶又同时对气体起到了稳流作用,避免强气流对测试的影响;压力平衡气囊的材质是没有弹性的皮革,能够充满气且气囊壁所受内外压力相平衡,保证整个测试系统内压力与大气压的一致;整个装置根据“固定条件相对比较”的思路,将测试药量、温度、压力几个因素固定,对不同的配方燃气进行相对比较。

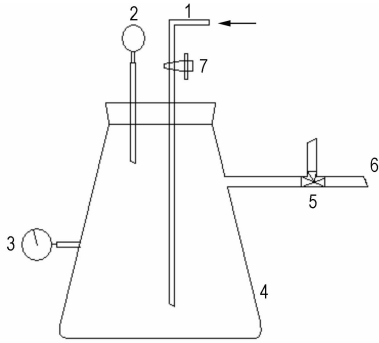


图1 气体采集装置图

- 1—进气管(接密闭爆发器), 2—压力平衡管及指示气囊,
3—真空表头, 4—测试瓶, 5—三通阀,
6—测试管(接传感器), 7—进气阀

Fig. 1 Gas sampling device

- 1—inlet pipe, 2—pressure balance piping and gasbag,
3—vacuum gauge, 4—test bottle, 5—triple valve,
6—testing pipe, 7—inlet valve

2.6 测试步骤

测试瓶抽空: 关闭测试管三通活塞, 连接真空泵与进气管, 打开进气阀, 开启电源抽空。观察压力表头, 指示到 -0.1 MPa 时保持 2 min 。然后开启测试管三通放空, 用空气对瓶子进行冲洗; 再次关闭三通阀, 通过真空泵对系统抽空, 重复抽空3次。

密闭爆发器装填待测药品, 在设定压力下点火, 待燃烧完毕, 将测试瓶进气管通过口径匹配软管与爆发器排气口紧密相联。打开两通进气阀通入燃气, 待指示气囊充气鼓胀, 开启测试管三通阀, 利用塞入测试管的测试传感器测量。

气体测试仪在每次测试前调校完毕并提前开启, 在开始放气时缓慢插入测试管, 待测试管三通开启, 仪

器内置式泵开始抽气, 传感器进行测试, CO 、 NO 等气体读数实时显示在仪器屏上并记录。

3 结果与讨论

3.1 方法的准确度

对于发射药燃气的测试国内只有少数科研机构开展了相关工作, 但测试结果准确性差, 重复性差, 和配方的理论预测趋势往往不符, 始终没有形成公认的测试方法。本课题组利用自行研制的标准混气装置, 通过软件控制电磁阀, 选择与待测气体理论估算浓度相近的国标一级标气, 稳定流速在 $(1.20 \pm 0.01)\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 用图1所示的装置, 在温度 $(25 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$, 湿度 $(60 \pm 5)\%$, 连续测试 5.0 min 。设置测试间距为 10 s , 连续记录数据。

以 CO 数据为例, 如图2所示, 横坐标是标定时间, 纵坐标为气体浓度。16:53开始记录, 传感器有一个响应时间, 约 1 min 后数据平稳, 连续记录 6 min , (16:54–17:01)经统计计算, 测试 $\text{RSD} \leq 0.25\%$ 。这样, 可以认为传感器在测试条件下是稳定的, 测试数据就是气体真实浓度。从表1不同配方的测试数据可以看出, 同组样品测试数据基本平行, 证明设计思路及装置设计用于燃气测试是稳定的。

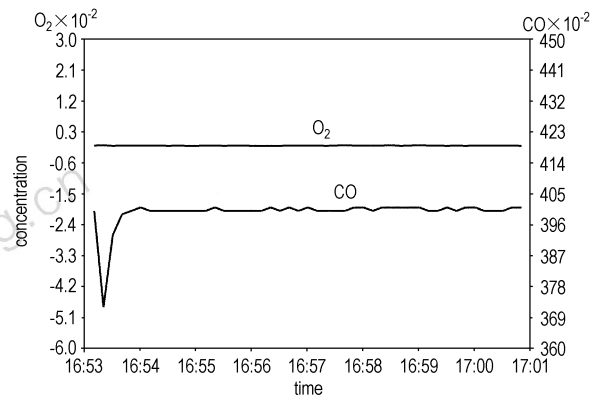


图2 传感器标定时间-浓度曲线

Fig. 2 Curves of calibration time vs gas concentration by sensor

取16:54至17:01段的数据共40个进行稳定性评价。

偏差

$$d = x - \bar{x} = 0.43$$

相对标准偏差

$$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}} \frac{1}{\bar{x}} = 0.25\%$$

3.2 结果

对 Shangfang-3、ETPE、ZXR 等系列配方进行实验,

测试结果见表 1。因取气时间把握不当,ZXR06 第一次测试没有捕捉到 NO 数据。

表 1 不同配方气体实验结果

Table 1 Gas-fired results of different formula

sample	charge weight/g	loading density/g · cm ⁻³	combustion pressure/MPa	O ₂ / × 10 ⁻²	CO/ × 10 ⁻²	NO/ × 10 ⁻⁶
Shangfang-3	21.49	0.20	247.1	4.70	34.7	613
Shangfang-3	21.46	0.20	250.1	5.02	32.9	522
ZXR08-1	21.49	0.20	300.5	6.04	22.5	715
ZXR08-2	21.49	0.20	299.6	5.42	22.0	840
ZXR08-3	8.60	0.08	105.4	13.04	11.6	323
ZXR08-4	8.60	0.08	106.1	13.18	10.5	149
ZXR07-1	21.49	0.20	299.2	4.99	26.9	696
ZXR07-2	21.49	0.20	299.9	4.29	29.7	999
ZXR07-3	8.60	0.08	100.9	12.59	11.6	247
ZXR07-4	8.60	0.08	101.6	12.94	12.9	280
ZXR06-1	21.49	0.20	288.8	4.72	26.5	-
ZXR06-2	21.49	0.20	288.7	4.42	29.0	345
ZXR06-3	8.60	0.08	98.8	11.67	14.9	211
ZXR06-4	8.60	0.08	100.0	12.03	14.6	323
ZXR05-1	21.49	0.20	292.0	5.84	27.5	716
ZXR05-2	21.49	0.20	289.8	5.90	26.8	920
ZXR05-3	8.60	0.08	100.1	12.15	15.9	561
ZXR05-4	8.60	0.08	101.6	13.71	11.4	193
ZXR03-1	21.49	0.20	281.3	5.60	27.6	702
ZXR03-2	21.49	0.20	281.9	5.47	28.6	855
ZXR03-3	8.60	0.08	96.3	11.41	18.3	338
ZXR03-4	8.60	0.08	98.4	11.51	17.4	344
ZXR02-1	21.49	0.20	282.8	5.01	28.4	686
ZXR02-2	21.49	0.20	282.8	5.83	27.2	700
ZXR02-3	8.60	0.08	98.2	12.71	11.6	235
ZXR02-4	8.60	0.08	98.8	13.59	8.0	31
ETPE-1-1	12.9	0.12	168.2	7.01	22.8	711
ETPE-1-2	12.9	0.12	157.1	6.25	24.9	397
ETPE-2-3	12.9	0.12	294.3	5.61	26.4	644
ETPE-2-4	12.9	0.12	152.8	5.99	30.6	746

表 1 中每个样品的第 1、2 次测试是高压燃烧条件下的平行样,3、4 次测试是低压燃烧条件下的平行样。由表 1 中数据可以看出,火药燃气中 O₂ 数值低于空气中正常氧含量 21.9%,而 CO、NO 含量则大于人体所能耐受的正常极限值;不同配方高压试验条件下所消耗的氧量高于低压条件,所产生的 CO、NO 浓度也相应高于低压条件。ZXR 系列的这一特征较 ETPE 系列更为明显;所有样品中均未出现 NO₂,说明 NO 在低氧含量的环境中迅速氧化为 NO₂ 的能力很弱。

3.3 数据处理

考虑到传感器的响应时间以及气体在测试瓶中的稳流问题,对仪器实时记录读数去除前段及后段波形杂乱部分,只将中间峰值段数据取算术平均值报出(仪器设置为每 5 s 读取一个数据)。

3.4 燃气产生规律

对于 CO、NO 等无机气体的测试都选用了电化学

传感器法。电化学传感器是通过仪器中的电路系统测量待测气体氧化还原反应过程所产生的电流变化来确定气体浓度的,由于化学反应速率的不同,不同气体传感器响应时间就不同,这样各种气体在出峰顺序上就有先后。如图 3、4 所示,氧气最先,随后是 NO、CO。(NO 响应时间 30 s, CO 响应时间 45 s) CO、NO、O₂ 小于 1 s 的时间内(仪器的最小读数间隔为 1 s,无法测到更短时间内的浓度变化)都出现浓度变化: NO 的峰值出现在 CO 之后 40 s 处,CO 峰值与 O₂ 浓度降低的负峰值出现在同一时间。

3.5 试验结果的重复性

由于火药燃烧实验的特殊性,在相同实验条件下,保证同一装填密度、装药量的样品,燃烧时所能达到的最高压力仍会有微小差距,这是现有实验条件下无法避免的。所以,从表 1 的数据可以看出每次试验产生的气体浓度都有微小差别。在通过传感器标定的方式保证方法准确

度的情况下,试验结果没有进行精密度的考察。

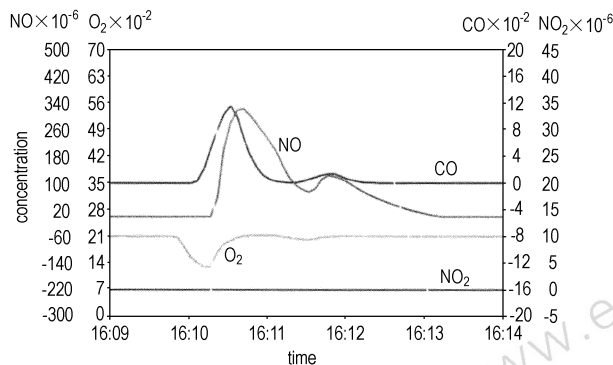


图3 ZXR08-01 低压测试数据图

Fig.3 Testing curves of sample ZXR08-01

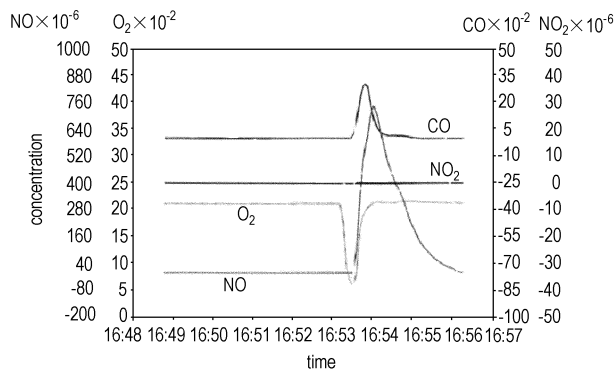


图4 ETPE-3 高压测试数据图

Fig.4 Testing curves of sample ETPE-3

4 结论

建立了一种能够完成在线燃气检测的装置和方法,结果相对标准偏差 $\leq 0.25\%$,装置设计思路可行,测试方法稳定。

参考文献:

- [1] 何利明,肖忠良,经德齐,等. ADN 氧化剂的合成及其在推进剂中的应用[J]. 含能材料,2003,11(3): 170-173.
HE Li-ming, XIAO Zhong-liang, JING De-qi, et al. Synthesis, properties and applications of ammonium dinitramide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(3): 170-173.

- [2] 江会平,洪晓斌. 低特征信号推进剂配方组分与特征信号的相关性研究[J]. 含能材料,2001,9(4): 150-152.
JIANG Hui-ping, HONG Xiao-bin. Relationship between formulation constituents and signature characteristics of low signature characteristic propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(4): 150-152.
- [3] 丁学波. 关于轻武器科研建设的几个问题[J]. 轻武器,1998(8): 17-18.
DING Xue-bo. Some issues on small arms researching[J]. *Light Weapon*, 1998(8): 17-18.
- [4] 王琼林,刘少武,谭惠民,等. 具有洁净燃烧特征的高分子表面钝感枪药[J]. 火炸药学报,2003,26(4): 5-7.
WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, TAN Hui-min, et al. Study on the clear-bruning gun propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2003, 26(4): 5-7.
- [5] 王琼林,刘少武,吴建军. 钝感剂对发射药枪口烟雾特性影响的研究[J]. 火炸药学报,1998,21(3): 7-19.
WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, WU Jian-jun. Study on effect of deterrents on gun muzzle smoke[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 1998, 21(3): 7-19.
- [6] Davis S J, Miodownik A P, Watts J F. Gas analysis method and gas-adsorbing containers for the analysis[J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30(15): 3811-3819.
- [7] 陈智群,潘清,胡岚,等. 用 IR 测定发射药燃气研究[J]. 含能材料,2007,15(1): 36-38.
CHEN Zhi-qun, PAN Qing, HU Lan, et al. Determination of combustion gases of gun Propellant by IR[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 36-38.
- [8] 王琼林,蒋树君,余斌,等. 炮射导弹发射药燃气中 CO 浓度的影响因素[J]. 火炸药学报,2006,29(6): 61-64.
WANG Qiong-lin, JIANG Shu-jun, YU Bin, et al. The factors affecting monoxide (CO) concentration in propellant combustion gas of a gun-propelled laser-guided missile propelling charge[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2006, 29(6): 61-64.
- [9] 张玉荣,黄彦昌,陶辰立,等. 装甲车舱室内有害气体浓度吸收光谱法测量[J]. 测试技术学报,2004,18(3): 23-25.
ZHANG Yu-rong, HUANG Yan-chang, TAO Chen-li, et al. The absorption spectroscopy method for nocuous gases measurement in the cabins of armored weapons[J]. *Journal of Test and Measurement Technology*, 2004, 18(3): 23-25.

Determination Methods for the Gas-fired of Propellant

HU Lan, ZHANG Gao, WANG Jing-na, GAO Lang-hua

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

Abstract: Combining closed bomb with the self-designed device for collecting and measuring gas-fired, the main components of gas-fired (oxygen, carbon monoxide and nitric oxide) were tested quantitatively. The sensor was calibrated by standard gas-mixture device and first-order standard gas, and $RSD \leq 2.5\%$. The satisfactory results are obtained from applying the method to the certain propellant formulation (shuangfang-3, ETPE, and ZXR etc.).

Key words: analytical chemistry; propellant; clean burning; gas-fired; determination