

文章编号: 1006-9941(2007)01-0036-03

用 IR 测定发射药燃气研究

陈智群, 潘清, 胡岚, 张皋, 刘少武

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用密闭爆发器模拟发射药实际燃烧过程中生成燃气,并用红外光谱分析技术检测发射药燃气成分中毒性气体。结果表明:密闭爆发器实验和红外光谱检测技术可用于不同发射药燃气中 CO 毒气的定性、定量分析,配方中加入 KNO₃、CuO、聚酯均能降低发射药燃气中 CO 的含量,该方法可为配方设计提供燃气安全性评价方法。

关键词: 分析化学; 红外光谱法; 密闭爆发器; 发射药; 燃气

中图分类号: TQ560.72; O657.33; TJ55

文献标识码: A

1 引言

高性能火炸药技术在武器装备中的应用日益广泛,追求弹药高能量的同时关注它的使用安全性已成为世界各国的共识。火炮、导弹、火箭等武器的发射等过程都会产生大量的燃烧气体,其中部分有毒气体对人员造成危害,特别是密闭的坦克舱室、装甲车辆、单兵武器等尤为严重,轻者强烈刺激乘员、射手眼鼻等器官,重者使人员窒息昏迷丧失战斗能力。火炸药产品燃烧时可能产生的气体有:CO、NO₂、NO、N₂O、HCN、CH₂O、CO₂、H₂O、N₂、CH₄、NH₃、H₂、HCl、H₂S、HClO₄,其中 CO₂、H₂O、N₂、CH₄、NH₃、H₂ 为窒息性气体,CO、HCN、CH₂O、NO₂ 为毒性和麻醉性气体,HCl、HClO₄、氮氧化物为腐蚀性气体且易形成烟雾,CO 和 HCN 在达到足够浓度时能引起明显的急性毒性反应或致死^[1]。

研究火炸药燃烧气体成分的检测和配方设计时的毒性气体抑制技术,是保障火炸药使用安全性和火炸药配方设计的重要环节。实验采用密闭爆发器模拟发射药实际发射时产生燃气,并采用傅立叶变换红外光谱技术(FTIR)对产生的燃气进行定性、定量分析,评价发射药配方的使用安全性。

2 实验

2.1 发射药燃气制备实验

利用密闭爆发器模拟发射药装药膛内燃烧过程,通过调节发射药装填密度和控制最大压力,当最大压力接近某型号武器膛内最大压力时,冷却密闭爆发器

本体,取出燃烧气体产物装入密封袋内备用。视样品配方不同,使生成的气体压力在密闭爆发器中最大压力为发射药发射时膛压,对同类发射药作燃气安全性评价时,样品量相同,密闭爆发器最大压力为武器使用时的膛压,密闭爆发器体积为 100 mL。

2.2 红外光谱气体检测试验

燃气的 IR 检测在美国 Nicolet 公司 NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪上进行,测试条件为:测定范围,4000~400 cm⁻¹;扫描 32 次;分辨率,4 cm⁻¹;红外气体池规格:Φ35 mm×100 mm,红外光透射处的气体池窗片为溴化钾晶体;测试环境温度,(20±1)℃;试样量,30 mL;气体压力,0.1 MPa。

3 红外气体分析方法

3.1 红外光谱法分析气体原理

除单质化合物,不论是以固态、液态和气态存在,都有其特征红外吸收,可以用 IR 对它们进行定性、定量测定,定量分析的原理是朗伯特-比尔(Lambert-Beer)定律^[2,3]。

在进样分析前用真空泵将红外气体池的空气排空,试样气体用针管定量注入气体池。采用已知浓度的标准气体的特征峰吸光度与试样特征峰吸光度比较获得试样气体的浓度即可保证测试的准确度。

本研究中所涉及的标准气体的特征红外吸收见表 1,采集密闭爆发器制备的高压、浓缩气体,在常压下以一定的体积进样分析即可满足检测气体的成分、含量的检测要求,测试时每种气体试样重复抽气测试 2 次,取 2 次测试平均值为试样气体测试结果。

3.2 红外光谱技术测试火炸药燃气成分的精密度

分别对同一气体重复测试红外信号,以同一样品重复测试的 CO 红外光谱信号的实验相对标准偏差值

收稿日期: 2006-04-13; 修回日期: 2006-06-26

基金项目: 火炸药燃烧国防科技重点实验室基金项目(51455020204ZS3502)

作者简介: 陈智群(1965-),女,高级工程师,从事火炸药理化检测和红外光谱分析工作。e-mail: CZQ80000@126.com

表征实验方法的离散程度和评价红外分析方法的精密度。式(1)为 n 次重复测试的实验标准偏差计算公式,式(2)为相对实验标准偏差计算公式,表 2 为常压下进入红外气体池中气体量 30 mL、50 mL,重复测试 8 次对 CO 气体的特征红外吸光度精密度测试表。在对某一燃气气体试样重复测试 8 次,试样量为 30 mL 时 CO 红外信号(基线范围: 2500 ~ 1955 cm^{-1} , 2165.49 cm^{-1} 处峰高)的平均值为 0.441,实验相对标准偏差为 0.29%;试样量为 50 mL 时 CO 红外信号的平均值为 0.732,实验相对标准偏差为 0.14%,表 2 数据显示,采用密闭爆发器与红外光谱联合测试燃气中 CO 精密度较好。

表 1 标准气体的红外特征吸收

Table 1 The characteristic IR absorption band of reference gas

reference gas	characteristic absorption band/ cm^{-1}
CO ₂	2362, 2334, 669
CO	2176, 2120
CH ₄	3086, 3017, 1305
HCl	2962, 2843, 2821
H ₂ O	3744, 1513
NO ₂	1629, 1600
NO	1905, 1849
N ₂ O	2237, 2208, 1300, 1271
CH ₂ O	1781, 1707
HCN	3336, 3285, 714

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

$$C_v = s/\bar{x} \quad (2)$$

式中, x_i 为第 i 次测量值; \bar{x} 为 n 个测量值的算术平均值; n 为测量次数; C_v 为实验相对标准偏差。

表 2 精密度实验数据表

Table 2 The precision experimental data

No.	30 mL sampling size x_i	50 mL sampling size x_i
1	0.440	0.733
2	0.440	0.732
3	0.443	0.731
4	0.442	0.733
5	0.441	0.732
6	0.443	0.731
7	0.442	0.734
8	0.440	0.732
\bar{x}	0.441	0.732
C_v	0.29%	0.14%

4 不同配方燃气成分测试

图 1 为某单基发射药经密闭爆发器产生的燃气成

分红外光谱图,检测出 CO₂、CO、CH₄ 气体,未检测出氮氧化物气体,试验中仅对燃气成分中毒性气体 CO 量进行测试并作为评价配方设计安全性的重要指标。

单基发射药是已经应用于身管武器型号的发射药,以某单基发射药为燃气安全性评价的参照物,分别研究高能硝胺发射药配方 RGD7A11/1、RGD7A10/1、GR5、RGD7A 的燃气安全性。

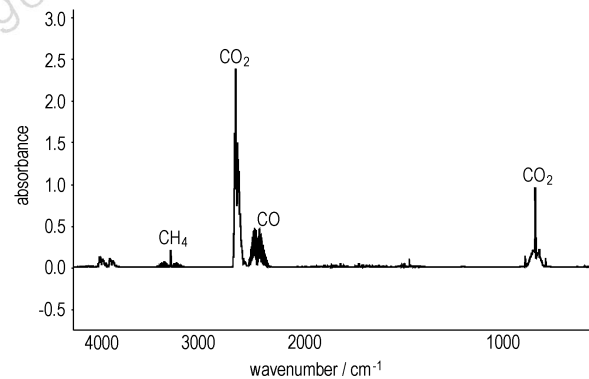


图 1 单基发射药燃气的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of combustion gases for a certain single-base propellant

对 RGD7A11/1、RGD7A10/1、GR5、RGD7A 和某单基等五种配方的发射药燃气进行定性、定量分析,样品量相同且密闭爆发器最大压力约 60 MPa,红外法检测出的气体有 CO₂、CO、CH₄。对 CO 相对含量进行测试, RGD7A11/1、RGD7A10/1、RGD7A 的燃气中 CO 的量较某单基发射药含量分别低 11.5%、12.0% 和 13.0%, GR5 的燃气中 CO 的量较某单基发射药含量高约 6%,发射药配方设计研究中,在原配方基础上加入少量 KNO₃、聚酯钝感剂、CuO 等添加剂,该类物质均含有氧元素,可在发射药燃烧瞬间与生成的 CO 气体发生二次反应生成 CO₂,加入 KNO₃ 后发射药燃气中 CO 含量降低约 3.3%,加入聚酯钝感剂后的发射药燃气中 CO 含量降低约 8.8%,加入 CuO 后发射药燃气中 CO 含量降低接近 6.4%。实验结果见表 3。

实验结果表明:发射药配方中添加 KNO₃、聚酯钝感剂、CuO 含氧类物质可降低燃气成分中 CO 的含量。

发射药配方设计研究中,在原配方基础上加入少量 KNO₃、聚酯钝感剂、CuO 等添加剂,该类物质均含有氧元素,可在发射药燃烧瞬间与生成的 CO 气体发生二次反应生成 CO₂。

表3 不同配方发射药燃气中CO特征红外吸收强度表
Table 3 The CO characteristic IR absorbance of combustion gas for various propellants

No.	sample name	A_{CO}
1	single-base propellant	0.416
2	RGD7A11/1	0.368
3	RGD7A11/1 + KNO ₃	0.363
4	RGD7A10/1	0.366
5	RGD7A10/1 + KNO ₃	0.355
6	GR5	0.441
7	GR5 + KNO ₃	0.431
8	GR5 + 5% polyester	0.402
9	RGD7A	0.362
10	RGD7A + 5% CuO	0.339

5 结论

(1) 采用密闭爆发器和红外光谱分析技术对发射

药燃气成分进行定性、定量分析是有效的预先评价配方设计的燃气安全性的途径。

(2) 发射药配方中添加KNO₃、聚酯钝感剂、CuO等物质可降低燃气成分中CO的含量。

参考文献:

- [1] Hartzell GE. Overview of combustion toxicology [J]. *Toxicology*, 1996, 115: 7-23.
- [2] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(上卷)[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
- [3] 刘中奇, 王汝琳. 基于红外吸收原理的气体检测[J]. *煤炭科学技术*, 2005, 33(1): 65-66.
- LIU Zhong-qi, WANG Ru-lin. Gas detection with infrared absorption principle[J]. *Coal Science and Technology*, 2005, 33(1): 65-66.

Determination of Combustion Gases of Gun Propellant by IR

CHEN Zhi-qun, PAN Qin, HU Lan, ZHANG Gao, LIU Shao-wu

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

Abstract: The poisonous gas in combustion gases for gun propellant by manometric bomb test was analyzed by infrared spectrum technique. The results show that manometric bomb test and infrared spectrum technique can be used to judge poisonous grade of combustion gases of various gun propellants. Evaluation method was put forward for propellant preparations. Combustion gases can be reduced when KNO₃, CuO and polyester are added in gun propellant formulation.

Key words: analytical chemistry; infrared spectrum; manometric bomb; propellant; combustion gas

(上接 35 页)

Effect of Phenolic Resin on Laser Ablation of B/KNO₃

YE Ying-hua, SHU Lang-ping, SHEN Rui-qi

(The School of Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The ablation problem in laser ignition of energetic material was studied by means of scanning electron microscope (SEM), photoelectric method and differential thermal analysis (DTA). The effect of phenolic resin on laser ablation was investigated. The results show that after adding phenolic resin, the initiation temperature of the reaction change from 556 °C to 548 °C, and reaction heat changes from 1.86 kJ · g⁻¹ to 2.21 kJ · g⁻¹. In comparison with B/KNO₃, B/KNO₃ with phenolic resin is more sensitivity, and has smaller ablation and shorter delay time as well. After adding phenolic resin, the 50% fired energy was less than that without phenolic resin, changing from 17.95 mJ to 9.11 mJ. The reduce degree of the delay time was inverse proportional to the laser energy density. When the laser energy density was 5 J · cm⁻², the delay time changed from 17.5 ms to 7.2 ms. When the laser energy density was 23 J · cm⁻², the difference between the delay times was little.

Key words: applied chemistry; laser ignition; ablation; phenolic resin