导热检测法测定硝酸异丙酯浓度试验研究

安振涛[1]，王阵[1]，陈明华[2]，罗龙均[2]
（1. 军械工程学院，石家庄 050003；2. 军械技术研究所，石家庄 050003）

摘要：硝酸异丙酯是云爆剂（FAE）的一种重要组成成分，具有易挥发和相容性差的特点。因此，准确测定弹药库房和弹药包装筒内的$C_3H_7NO_3$浓度，对于保证仓库、弹药和人员安全具有重要意义。从气相色谱的导热检测原理出发，确定了测定$C_3H_7NO_3$浓度的色谱条件，通过试验测量计算了$C_3H_7NO_3$的校正因子，从而建立了一种$C_3H_7NO_3$浓度测量的新方法。

关键词：气相色谱；导热法；硝酸异丙酯；校正因子
DOI：10.7643/issn.1672-9242.2013.03.008
中图分类号：TJ410.6；TJ410.89；O657.7+1　　**文献标识码：**A
文章编号：1672－9242（2013）03－0032－04

Research on Determination of $C_3H_7NO_3$ Concentration by TCD

AN Zhen-tao[1]，*WANG Zhen*[1]，*CHEN Ming-hua*[2]，*LUO Long-jun*[2]
（1. Ordnance Engineering College，Shijiazhuang 050003，China；
2. Ordnance Technology Research Institute，Shijiazhuang 050003，China）

Abstract：$C_3H_7NO_3$ is an important composition of FAE, which is provided with the character of volatilize and bad compatibility. Therefore, accurate determination of $C_3H_7NO_3$ concentration in ammunition depository and ammunition packaging container is very significant to ensure the safety of depository, ammunition and personnel. The condition to determine $C_3H_7NO_3$concentration was established in gas chromatography, based on which, a new way to determine $C_3H_7NO_3$ concentration was built by calculating calibration factor of $C_3H_7NO_3$.

Key words：gas chromatogram；TCD；$C_3H_7NO_3$；calibration factor

云爆弹是一种以气化燃料在空气中爆炸产生冲击波超压而获得大面积杀伤和破坏效果的弹药[1]，它的出现被认为是常规弹药的重大发展。单兵云爆弹所采用的云爆剂是硝酸异丙酯与镁粉的混合体系[2]。$C_3H_7NO_3$具有沸点低、易挥发、密度比空气大、无色而不易察觉的特点，与空气混合后遇明火易发生爆炸。同时，$C_3H_7NO_3$密封油、橡胶、密封漆等不相容，可引起橡胶溶胀，造成弹药失封、失效[3—4]。因此，准确测定弹药库房和云爆弹包装筒中的$C_3H_7NO_3$浓度，对于监控弹药质量变化，保证库房和人员安全

收稿日期：2013-01-19
作者简介：安振涛（1963—），男，河北赵县人，教授，主要研究方向为武器系统与运用工程。

具有重要意义[5]。气相色谱法是目前准确测定弹药仓库有害气体浓度的常用方法[6]。选用气相色谱法中的导热检测原理对$C_3H_7NO_3$浓度的测定进行了试验研究。

1　导热法(TCD)的基本原理

导热检测法的基本原理是,不同物质具有不同的导热系数,导热系数随通过导热池的气体组成及其浓度变化而发生变化。导热系数的变化会引起热丝温度变化,从而导致热丝电阻变化,这种阻值变化可用惠斯顿电桥测量。如图1所示,4个电阻连成惠斯顿电桥,每个电阻的阻值大小一样,其中R_1和R_3组成测量臂,R_2和R_4组成参考臂[7]。当测量气体进入以后,由于气体组成变化,使导热系数发生变化,从而使电桥在CD之间产生不平衡讯号,取出C点和D点的电位差,送记录仪记录。这样用一个惠斯顿电桥就把组分浓度的变化转化成了电压信号,而电信号的强度反映了组分浓度的大小,构成了定量分析的依据。

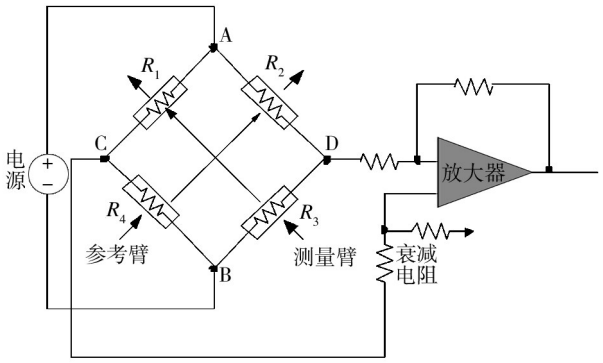

图1　TCD测量原理

Fig. 1　Determination principle of TCD

2　校正因子的测量

在一定操作条件下,被分析物质的质量分数w与色谱峰面积成正比,见式(1)。

$$w=f'A \tag{1}$$

式中:A为组分色谱峰的面积;f'为定量校正因子,又称绝对校正因子,表示单位峰面积的组分量。

由于同一检测器对不同物质的响应不同,相同质量的不同物质通过检测器时会产生不同的峰面积(峰高)。因此,通过测定已知量的待测组分在所用色谱条件下的峰面积,就可以计算出待测气体的定量校正因子,进而可以通过峰面积准确反映出未知浓度的待测组分含量。由于绝对校正因子受操作条件的影响,实际操作中一般使用相对校正因子。相对校正因子是指某一物质与标准物质的绝对校正因子之比,见式(2)。

$$f_i=\frac{f_i'}{f_s'}=\frac{m_i/A_i}{m_s/A_s}=\frac{m_iA_s}{m_sA_i} \tag{2}$$

式中:f_i为试样的相对校正因子;f_i',f_s'分别为试样的绝对校正因子与内标物的绝对校正因子;m_i,m_s分别为试样与内标物的质量,g;A_i,A_s分别为试样与内标物的峰面积,cm^2。

2.1　校正因子测量的基本原理

利用气相色谱法测定特征气体的浓度,试样中特征气体的体积分数计算见式(3)[8]。

$$\Phi=\frac{A_1M_2}{M_1fA_2}\times 100\% \tag{3}$$

式中:Φ为试样中$C_3H_7NO_3$气体的体积分数,%;A_1为试样中$C_3H_7NO_3$气体峰面积,mm^2;M_1为被测气体进样量,mL;A_2为标定空气峰面积,mm^2;M_2为标定空气进样量,mL;f为相同体积与空气峰面积的比值(校正因子)。

由式(1)知,只要知道$C_3H_7NO_3$的校正因子,就可以通过气相色谱法准确测得其体积分数,即浓度。校正因子f可以通过测定已知浓度的$C_3H_7NO_3$气体获得。

2.2　色谱条件的确定

试验采用SP-2100型气相色谱仪,色谱柱采用直径3 mm × 1000 mm不锈钢填充柱。为了确定$C_3H_7NO_3$浓度测量的合适色谱条件,配制一定浓度的气体,对不同色谱条件下色谱峰的参数进行比较,见表1。

表1条件下一定浓度的$C_3H_7NO_3$气体色谱曲线如图2所示。

试验发现,对于一定浓度的$C_3H_7NO_3$气体,随着温度的升高,色谱峰高和峰面积明显增大,出峰时间

表1　色谱条件

Table 1　Gas chromatogram requirement for determination

温度/℃				电流/mA		载气	极性	流速/(mL·min^{-1})	放大
进口器	TCD	热丝	色谱柱	桥流	输出				
50	60	80	36	151	66	H2	正	60	1

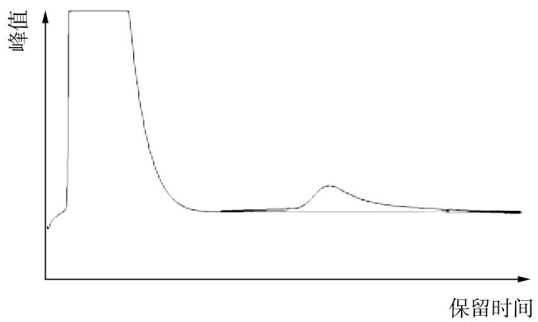

图2　选定条件下色谱峰峰形曲线

Fig. 2　Gas chromatogram curve under fixed condition

缩短，且温度越高，峰形越陡；随着气体流速增大，出峰时间缩短，但对峰形影响不明显。温度过低，出峰时间过长；温度过高，空气峰与目标气体峰距离太近，出峰不完全。在表1所述条件下，空气峰出峰完全，$C_3H_7NO_3$气体出峰时间适中，峰形对称性较好，峰尾拖尾现象轻微，可以较好地满足测量条件。

2.3　试验

为了测量结果的准确，应使所配$C_3H_7NO_3$气体的浓度尽可能小。配制体积分数分别为0.05%，0.1%，0.2%，0.5%和1.0%的$C_3H_7NO_3$气体。$C_3H_7NO_3$用量计算见式(4)。

$$V_1 = \frac{aV}{R} \times N/\rho \tag{4}$$

式中：V_1为$C_3H_7NO_3$的用量，L；a为配制的气体浓度；V为配制的气体体积，L；R为标准状态下的摩尔体积，其值为22.4 L/mol；ρ为$C_3H_7NO_3$的密度，其值为1.04 g/cm^3；N为$C_3H_7NO_3$的摩尔质量，其值为105.1 g/mol。

气体配制完毕后，按照以下步骤进行试验。

1）空气外标标定。用微量注射器抽取干燥空气10 μL，经进样口注入色谱仪中，重复进行3次测定，相邻3次的峰高差≤5%，取3次测定的平均值为标准空气的峰面积。由于测定组数较多，每组气体含量测定之后进行重复标定，且每次标定值误差≤5%。

2）$C_3H_7NO_3$含量测定。从配制好的气体样品瓶中抽取1 mL气体，快速注入色谱仪中，进行特征气体含量测定。每种浓度的气体测量组数为6组，每组测量2次，2次误差均≤5%则判定有效。

不同浓度条件下试验情况如图3所示。

由图3可知，在表1所示条件下，随着气体浓度的升高，$C_3H_7NO_3$的色谱峰高和峰面积增大，出峰时间没有明显变化，峰面积与浓度成正比；同时，随浓度的升高，峰形也有一定程度的变化，在浓度为0.2%~0.5%时，峰形的对称性最佳。对每种浓度条件下所得参数取平均值，结果见表2。

表2　不同浓度条件下色谱峰高和峰面积

Table 2　The height and area value of gas chromatogram curves in different concentration of $C_3H_7NO_3$

序号	体积分数/%	空气标样/(×10 μL)	峰高/mV	峰面积
1	0.05	13 874.50	24.3339	103 606
2	0.10	13 754.16	39.1628	183 605
3	0.20	13 799.28	89.6635	398 277
4	0.50	13 874.55	230.5995	1 009 790
5	1.00	13 859.27	481.2732	1 921 460

3　试验数据处理

3.1　校正因子计算

由式(3)可知：

$$f_{C_3H_7NO_3} = \frac{A_1 M_2}{M_1 \Phi A_2} \times 100\% \tag{5}$$

根据表2所得试验结果，代入式(5)，计算得到$f_{C_3H_7NO_3} = 1.42$，计算结果见表3。

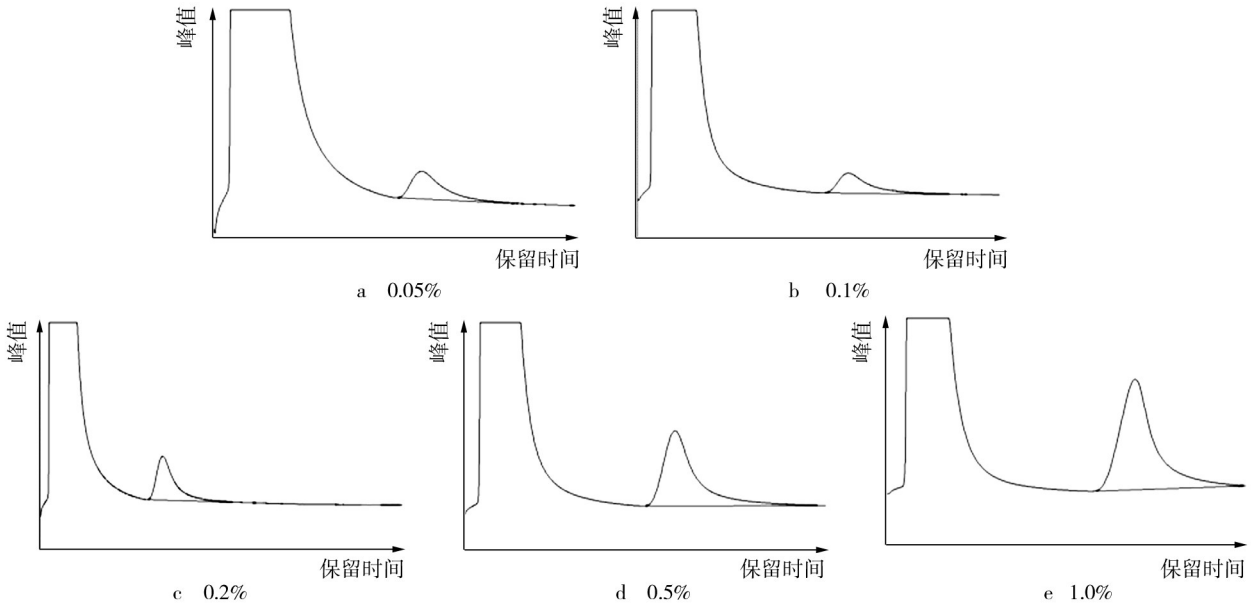

图3　不同浓度条件下典型色谱峰曲线

Fig. 3　Typical gas chromatogram curves in different concentration of $C_3H_7NO_3$

表3　不同浓度条件下校正因子

Table 3　Calibration factor in different concentration of $C_3H_7NO_3$

体积分数/%	0.05	0.10	0.20	0.50	1.0
校正因子	1.49	1.33	1.44	1.46	1.39
平均值			1.42		

确定$C_3H_7NO_3$的校正因子后,可以通过气相色谱法方便地测定未知浓度的$C_3H_7NO_3$气体体积分数。设定待测目标气体的浓度为a,则通过导热检测法即可测定$a = \frac{A_1 M_2}{M_1 f_{C_3H_7NO_3} A_2} \times 100\%$。

3.2　可靠性考核

为了考察所得数据的精密度和准确度,对试验结果进行可靠性考核[9],见表4。由表4知,平均偏差$d_a=\frac{0.25}{5}=0.05$,相对平均偏差$d_R=\frac{0.05}{1.42}=0.0352$,标准偏差$S=\sqrt{\frac{0.0159}{5-1}}=0.063$,相对标准偏差$S_r=\frac{0.063}{1.42}\times 100\%=4.44\%$。因此,测定结果为$f_{C_3H_7NO_3}=1.42\pm 0.05$。

表4　可靠性考核参数

Table 4　The reliability test parameters

测定次数	测定值	$\overline{X}$	偏差	$\lvert X_i-\overline{X}\rvert$	d^2或$(X_i-\overline{X})^2$
1	1.49	1.42	0.07	0.07	0.0049
2	1.33		−0.09	0.09	0.0081
3	1.44		0.02	0.02	0.0004
4	1.46		0.04	0.04	0.0016
5	1.39		−0.03	0.03	0.0009
总和	7.11			0.25	0.0159

4　结语

从导热检测的原理出发,探索确定了$C_3H_7NO_3$测量的气相色谱条件,并通过试验计算得出了$C_3H_7NO_3$的校正因子。通过数据可靠性考核,表明试验所得结果准确度较高,为$C_3H_7NO_3$气体浓度的测定及其它相关研究提供了依据。

参考文献:

[1]　王志军,尹建平. 弹药学[M]. 北京:北京理工大学出版社,2005.

(下转第86页)

表2　相对湿度查算表比较

Table 2　Comparisons of relative humidity table

查算表	国家气象局《湿度查算表》	GB/T 6999—2000《环境试验用相对湿度查算表》	文中编制的相对湿度查算表
温度范围/℃	−20~49.9	15~100	0~100
最大干湿差/℃	31.2	16	34
干湿差个数	132	140	36
相对湿度范围	40 ℃时，1%~100%	40 ℃时，21.8%~100%；60 ℃时，39.1%~100%；80 ℃时，48%~100%	40 ℃时，3.1%~100%；60 ℃时，5.6%~100%；80 ℃时，16.6%~100%
相对湿度间隔	1%	40 ℃，60%时，0.9% 60 ℃，60%时，0.8% 80 ℃，60%时，0.6%	40 ℃，60%时，5% 60 ℃，60%时，3.6% 80 ℃，60%时，2.9% 插值计算的相对湿度误差不超过0.1%
相对湿度有效数字	2位数（整数）	3位数（小数点后1位数）	3位数（小数点后1位数）
气压范围及查表方法	500~1100 mbr n值修正干湿差	分别编制110，100，90，80 kPa共4个查算表	50~110 kPa 采用大气压力（10 kPa）修正表的方法
风速修正方法	以A=0.000 667 ℃$^{-1}$（柱状3.5 m/s）为主查算表，采用4个补充表修正的方法（风速2.5，0.8，0.4 m/s）	分别编制4个A值（相同气压）相对湿度查算表	根据不同风速采用十多个A值编制相对湿度查算表。风速为4.6 m/s，A=0.000 661 ℃$^{-1}$（风速在3~6.5 m/s，30 ℃，30%时，误差<0.2%；30 ℃，85%，误差<0.1%）

GJB 150A—2009关于相对湿度测量的规定。

2）编制的风速等于4.6 m/s的柱状水银温度计相对湿度查算表，取A=0.000 661 ℃$^{-1}$，p=100 kPa。当风速在3~6.5 m/s时，相对湿度计算误差不大于0.5%；不同大气压条件测量相对湿度，则需要进行大气压力修正（修正方法有多种）。

3）为了更好地理解和执行GJB 150A—2009，在测量仪器、测量方法与计算方法、实际测量数据的分析等方面，还有大量的研究工作要做，才能在军品环境试验领域逐渐达成共识。

参考文献：

[1] GJB 150A—2009，军用装备实验室环境试验方法 第9部分：湿热试验[S].

[2] GB/T 6999—2000，环境试验用相对湿度查算表[S].

[3] 国家气象局. 湿度查算表（甲种本）[K]. 北京：气象出版社，1989.

[4] 陈云生. 环境试验与环境试验设备用湿度查算手册[K]. 北京：中国标准出版社，2007.

[5] 中央气象局. 气象常用表[K]. 北京：气象出版社，1980.

（上接第35页）

[2] 宣卫芳，陈世英，黄闽，等. 云爆剂化学稳定性检测分析方法探讨[J]. 装备环境工程，2008，5（4）：56—58.

[3] 石志彬. 弹药储存性设计理论与对策研究[D]. 石家庄：军械工程学院，2009.

[4] 宣卫芳，陈世英，袁艺. 云爆剂贮存化学稳定性的研究[J]. 装备环境工程，2007，4（3）：1—4.

[5] 李勇. 弹药库房密闭期间有害气体分析[D]. 石家庄：军械工程学院，2002.

[6] 招云芳，陆舍铭，刘春波，等. 顶空气相色谱质谱分析法分析面包包装纸中的苯系物[J]. 包装工程，2009，9（30）：16—18.

[7] 王永华. 气相色谱分析应用[M]. 北京：科学出版社，2006.

[8] 总装备部通用装备保障部. 火药试验[M]. 北京：国防工业出版社，2000.

[9] 周申范，宋敬埔，王乃岩. 色谱理论及应用[M]. 北京：北京理工大学出版社，1994.