

HN₃的安全性测试

唐书凯 多丽萍 金玉奇 于海军 汪 健 桑凤亭

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116023)

摘 要 利用一套安全测试系统, 实验研究了电火花、加热和可见光照射作用下 HN₃ 的稳定性, 结果表明 HN₃ 对电火花非常敏感, 而对可见光很稳定, 并且至少对小于 530K 的热作用具有很高的稳定性.

关键词 叠氮酸, 安全性, 电火花.

全气相碘激光 (All Gas-phase Iodine Laser, AGIL) 是针对氧碘化学激光 (Chemical Oxygen Iodine Laser, COIL) 的气-液两相反应机制而提出的一种新的技术方案, 其技术关键点是原料全部为气体, 从而大幅度提升化学碘激光的体积和重量效率并简化其在微重力环境下的使用问题. HN₃ 是目前 AGIL 产生传能粒子 NCl(a) 的关键反应物^[1-4], 因为是一种有毒易爆的气体, 出于安全的考虑, 很有必要对其安全性做详细的研究.

本文对实验室常见的诸如电火花、可见光照射和高温等引发因素对 HN₃ 稳定性的影响进行了初步考察.

1 实验部分

用 NaN₃ 与熔融的硬脂酸 (CH₃(CH₂)₁₆COOH) 反应产生 HN₃, 生成的 HN₃ 气体储存在大罐中, 压力约为 20 torr. 测试管上安装有引发因素产生装置、压力调控装置、温度和压力检测表, 引发因素产生装置包括产生电火花的真空检漏计、产生可见辐射光的白炽灯和加热的电阻丝; 压力调控装置由气囊和其他辅助器件组成, 可以方便地调节测试管中 HN₃ 的压力, 调节范围为 0 atm—1 atm. 温度和压力分别用热电偶和压力计测量; 出于安全的考虑, 所有操作和数据采集都由远程控制完成, 同时在测试管上开有泄爆口.

2 电火花的影响

电火花由用于真空检漏的高频火花发生器来产生, 高频火花发生器的火花头距测试管 20 mm. 对 HN₃ 压力为 100 torr 和 200 torr 做了测试, 当打开电火花时出现了爆炸, 能听到很响的爆炸声, 同时能看到一个明亮的黄色火球, 在 HN₃ 压力为 200 torr 的测试中, 泄爆口的橡皮塞被冲出. 随后逐渐降低 HN₃ 的压力, 重复上述实验, 在 HN₃ 只有 20 torr 时仍有爆炸的发生.

实验过程中典型的压力变化如图 1 所示. 图 1 中标出了第一次实验的不同阶段, 在 A 点 HN₃ 注入完毕, B 点升压完毕, C 点打开电火花, 随即发生爆炸后压力马上下降 (D 点), 在 E 点对系统重新抽空, 准备下一次实验. 在所有爆炸实验中, 温升都没有超过 20 K, 这可能是因为爆炸的能量大部分都已通过冲击波的形式传递出去, 也可能是热电偶的温度响应速度不够所造成的.

Zaslanko 等人发现 HN₃ 的解离过程中出现大量的振动激发态 N₂ 分子, 正是这些振动激发态 N₂ 分子导致了 HN₃ 的热解成为一个链式反应^[5]. 在本实验中, 电火花引发 HN₃ 爆炸试验中得到的光谱表明, 爆炸过程中同样有大量的振动激发态 N₂ 分子的存在. 在 HN₃ 爆炸过程中, 观察到强烈的光亮、爆炸声和强烈的压力脉冲, 但温度升高并不高, 一方面归因于热电偶的响应灵敏度不够, 另一方面表明, 在 HN₃ 爆炸所释放的化学能在很大程度上并没有转化为产物的平动能, 而是储存在中间产物和最终产物的激发态中, 并最终的光辐射的形式得以释放.

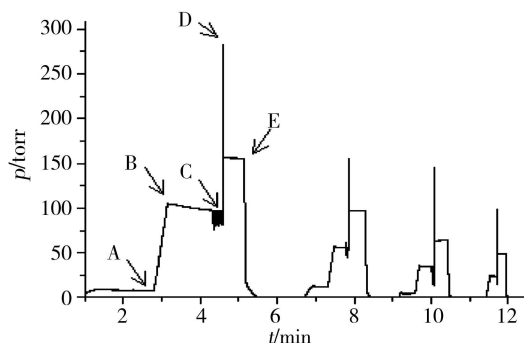


图 1 电火花实验过程中典型的压力变化

A—B 调节 HN_3 压力, C 产生电火花, D: 爆炸发生, D—E 爆炸后

Fig 1 Typical pressure in spark test

3 可见光对 HN_3 稳定性的影响

可见光辐射由 100W 的白炽灯产生, 放置位置距测试管 200mm, 其光谱和对 HN_3 稳定性影响的测试结果见图 2. 在 HN_3 压力高达 460 torr 和持续照明时间达 15 min, 仍然没有爆炸发生. 进行了多次重复试验, 均未出现爆炸. 通常认为有两个主要的 HN_3 光解通道, 即 $\text{HN}_3 \rightarrow \text{NH} + \text{N}_2$ 和 $\text{HN}_3 \rightarrow \text{H} + \text{N}_3$, HN_3 的紫外光解量子产率是很高的, HN_3 在紫外光的照射下肯定是不稳定的, 所以在 HN_3 的生产和储存方面, 应该避免紫外光的辐射. 试验表明, HN_3 在可见光的照射下是比较稳定的.

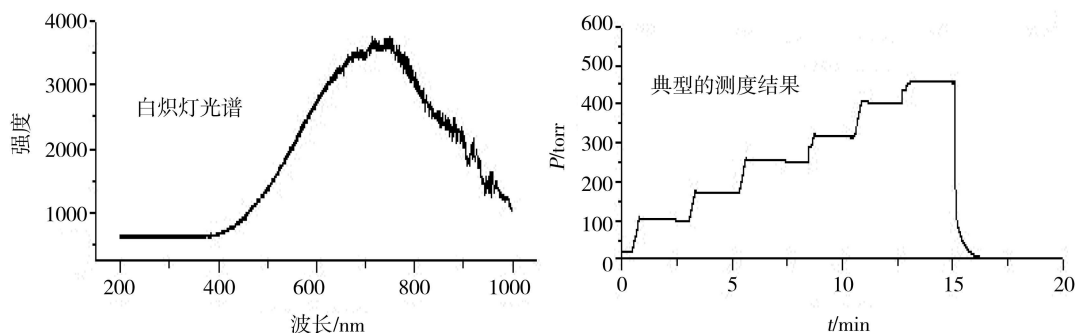
图 2 白炽灯光谱与 HN_3 稳定性测试过程记录

Fig 2 Spectrum of incandescent lamp and illumination test

4 温度的影响

图 3 给出了本实验温度下的实验情况, 最高的温度和 HN_3 压力分别为 530K 和 290 torr. 在所有的加热实验中, 没有爆炸发生.

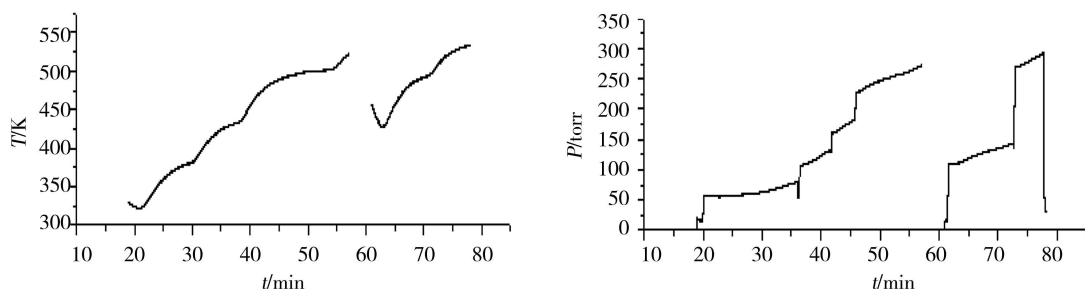


图 3 加热测试

Fig 3 Heating test

除了测试上述因素对 HN_3 稳定性的影响外, 同时用 CCD 记录了 HN_3 在电火花引发下产生的爆炸

光谱, 结果见图 4. 并且用质谱仪对爆炸前后的成分差异进行了分析, 发现爆炸产生了大量的 N_2 和 H_2 . 理论上, 两个 HN_3 分子反应会产生一个 H_2 分子和三个 N_2 分子. 分析爆炸前后的质谱数据, 发现爆炸后特征线 $m/z=43$ 和 15 的强度降到几乎为零, 而 $m/z=28$ 和 2 有非常显著的升高, 表明在爆炸中大部分 HN_3 参与了反应, 生成的最终产物为 H_2 和 N_2 . Wiss 等人进行了光谱法在线检测 HN_3 的研究^[6], 在本实验的质谱测试中, HN_3 的特征线非常明显, 而采用毛细管采样所需的样品量也很少, 所以利用质谱作为 HN_3 的在线检测手段也是不错的选择.

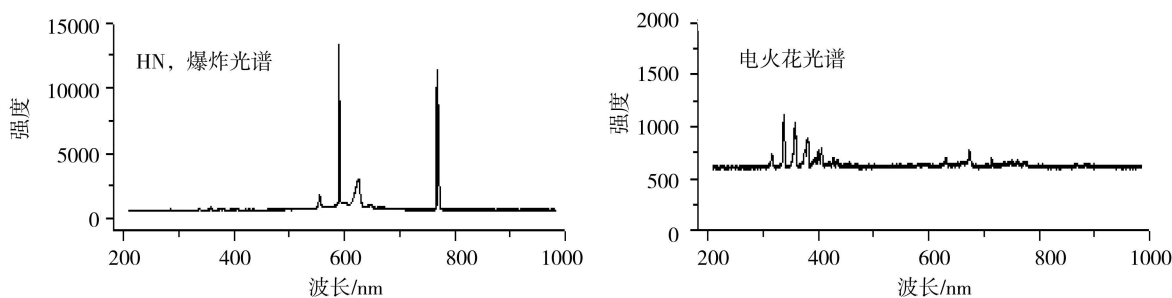


图 4 电火花引发的爆炸光谱与电火花光谱

Fig 4 Spectra of HN_3 explosion and electric spark in air

初步考察了电火花、可见光和热对 HN_3 稳定性的影响. 结果显示, HN_3 对可见光是比较稳定的; 在温度低于 530K 的热作用下也是稳定的; 但对电火花极其敏感. HN_3 爆炸的时间很短, 化学能在瞬间以光和冲击波的形式释放, 两种形式都可能对人造成极大的伤害. 对诸如电火花和紫外光等引发源, 即使在很低的 HN_3 分压下也会引发爆炸, 所以在生产和储存方面要格外小心. 但是, 只要采取有利的防范措施, 排除那些 HN_3 敏感的引发因素, 在较高分压下生产和储存 HN_3 应该是可行的.

参 考 文 献

- [1] Henshaw T L, Manke H G C, Madden T J et al, A New Energy Transfer Chemical Laser at 1315 nm. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **325**: 537—544
- [2] Duo L P, Tang S K, Li J et al, Parametric Study of $\text{NCl}(\text{a})$ and $\text{NCl}(\text{b})$ from the Reaction of $\text{Cl}/\text{C}_2\text{H}_2/\text{He} + \text{HN}_3/\text{He}$. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**: 743—746
- [3] Manke G C H, Cooper C B, Dass S C et al, A Multiwatt All Gas-Phase Iodine Laser (AGIL). *IEEE J. Quantum Elect.*, 2003, **39**: 995—1002
- [4] Manke H G C, Madden T J, Cooper C B et al, The Measurement of Gain in a Supersonic Combustion-Driven Generator for $\text{NCl}(\text{a})$, Laser Source and System Technology for Defense and Security. Edited by Wood Gary L., *Proc. of SPIE* 2005, **5792**: 97—108
- [5] Zaslanko IS, Kogarko SM, Mozukhin E V et al, Kinetics of Energy Release in Thermal Decomposition of HN_3 . *Kinetics and Catalysis* 1975, **16**: 967—971
- [6] Wiss J, Fleury C, Onken U, Safety Improvement of Chemical Processes Involving Azides by Online Monitoring of the Hydrazoic Acid Concentration. *Organic Process Research & Development* 2006, **10**: 349—353

SAFETY TEST OF HN_3

TANG Shu-kai DUO Li-ping JIN Yu-qi YU Hai-jun WANG Jian SANG Feng-ting

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

ABSTRACT

The effects of electric spark, visible light and heat on the stability of HN_3 were experimentally studied using a safety test system. The results show that HN_3 is very sensitive to electric spark, but stable under the illumination of visible light or heating at temperature less than 530K.

Keywords HN_3 , safety, electric spark