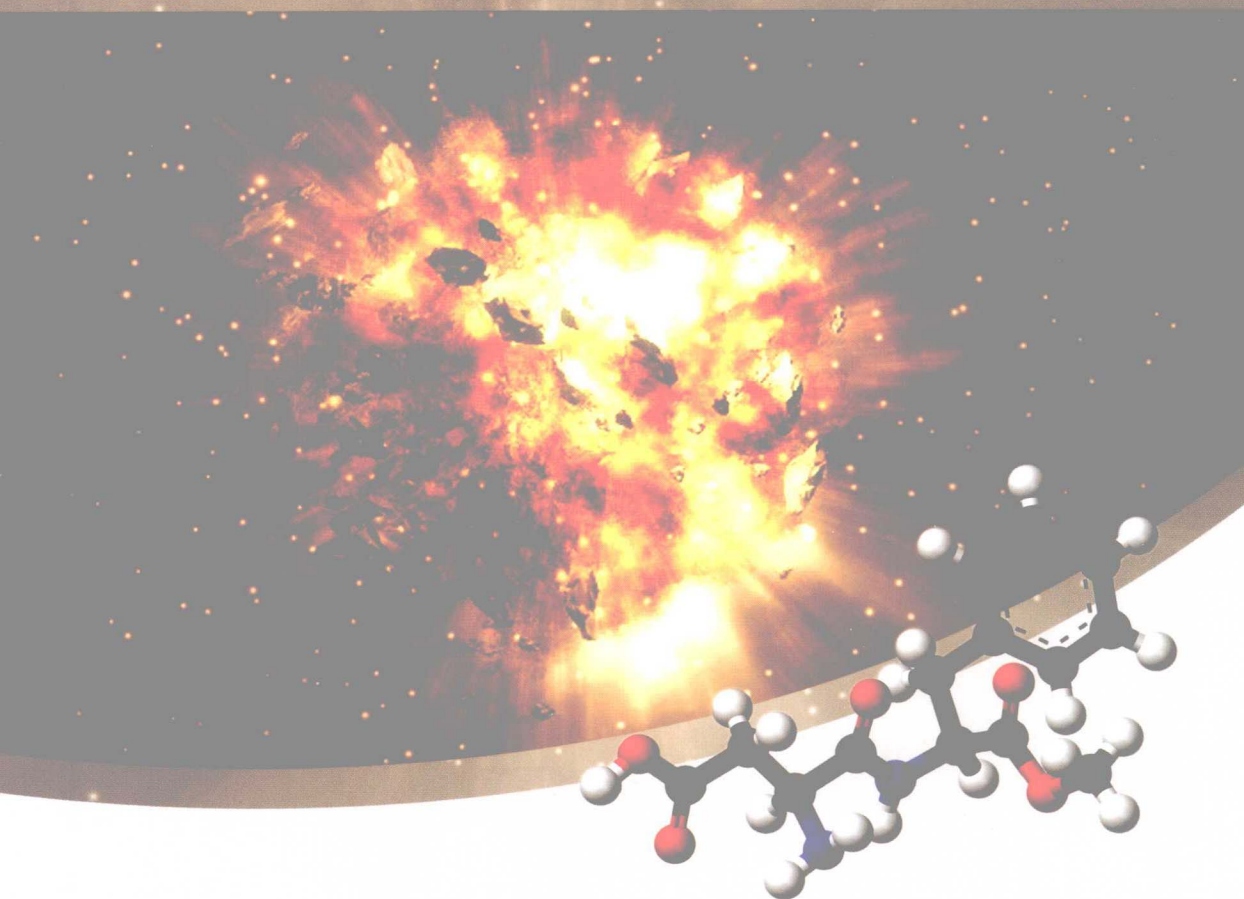


蒋军成 潘 勇 著

有机化合物的 分子结构与危险特性



科学出版社

内 容 简 介

本书主要介绍著者多年来在国家自然科学基金(No. 29936110、No. 20976081、No. 21006045)的资助下,对有机物危险特性与分子结构间的定量关系研究所取得的最新成果。全书分4个部分,第一部分概述有机化合物危险特性;第二部分阐述有机化合物分子结构参数与危险特性之间的内在相关性;第三部分阐述多元统计及优化算法在有机物危险特性构效关系研究中的应用;第四部分阐述基于组合算法的有机物危险特性构效关系研究。本书不仅提出了一批具有良好性能的理论预测模型,为工程提供了根据分子结构预测有机物各危险特性的有效方法,解决了实验数据缺乏的问题;还重点对有机物危险特性与分子结构间的构效关系进行解析,阐明了对有机物各危险特性起决定作用的结构因素及其影响规律,在分子水平上了解了物质微观结构对宏观危险特性的影响,为分子及材料设计提供理论指导。

本书可供安全科学、环境科学、化学、毒理学等相关专业的科研人员 and 高等院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化合物的分子结构与危险特性 / 蒋军成, 潘勇著. —北京: 科学出版社, 2011

ISBN 978-7-03-032485-6

I. ①有… II. ①蒋…②潘… III. ①有机化合物; 分子结构②有机化合物-危险品-特性 IV. ①0621.14②TQ086.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 204058 号

责任编辑: 张 析 张 琬 / 责任校对: 包志虹

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京佳信达艺术印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 10 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2011 年 10 月第一次印刷 印张: 18 1/2

印数: 1—2 000 字数: 357 000

定价: 65.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

《有机化合物的分子结构与危险特性》一书是在国家自然科学基金的资助下,蒋军成教授领导的课题组多年来在有机物危险特性与其分子结构间的构效关系研究方面所取得成果的全面总结,该书反映了该领域最新进展,根据最新文献选编了部分内容,内容较系统和完整。

在化学化工及相关领域,人们常常会遇到物质理化性质数据缺乏的问题,如化工工程设计、工艺技术的开发等都需要用到大量准确、可靠的物性数据。对于具有易燃易爆、有毒有害等危险性的化学物质,其危险特性的数据则更是如此。应此需要,著者从分子结构角度出发,介绍应用 QSPR 方法对有机物的危险特性进行系统研究的成果:一方面,通过改进和开发新的 QSPR 算法,建立简便可靠的理论预测模型,解决危险特性实验数据缺乏的问题;另一方面,发现和确定对有机物危险特性起决定作用的结构因素,探索这些因素对危险特性的影响规律,从而在分子水平上了解物质微观结构对宏观危险特性的影响。

全书共 4 部分。第一部分为有机化合物危险特性概论。主要阐述危险特性的分类及危险特性的常用预测方法,阐明了传统预测方法的优缺点及该书 QSPR 方法的优越性。第二部分是关于有机化合物分子结构参数与危险特性相关性。分子结构特征的描述是构效关系研究的基础,本部分着重介绍了分子连接性指数、电性拓扑状态指数、分子基团及量子化学参数等结构参数在有机物危险特性 QSPR 研究中的应用。第三部分是关于多元统计方法及优化算法在有机物危险特性 QSPR 研究中的应用。此部分介绍遗传算法和蚁群算法等优化算法、人工神经网络和支持向量机等多元统计方法在有机物危险特性 QSPR 研究中的应用。第四部分为基于组合算法的有机物危险特性 QSPR 研究。这部分介绍两种新的组合算法及以这两种算法为基础建立的针对有机物危险特性的 QSPR 研究体系,最后介绍该研究体系在有机物闪点、自燃点、爆炸极限等危险特性的 QSPR 研究中的应用。

该书结构清晰,内容新颖,完整地介绍了有机物分子结构与危险特性间的相关性研究成果,在此热忱地向读者推荐此书,并期望它能对相关研究领域或工程实践有所指导与参考。



中国工程院 院士
南京工业大学 校长
2011 年 6 月 16 日

前 言

在化学化工及相关领域,常会遇到物质理化性质数据缺乏的问题,如化工生产、工程设计、科学研究和工艺技术的开发等都需要用到大量准确、可靠的物性数据。对于具有易燃易爆、有毒有害等危险性的化学物质,衡量其危险特性的指标数据尤为重要。然而,当前研究人员对物质危险特性的认识和研究还比较滞后,相关危险特性数据还比较缺乏。利用实验测定是确定有机物危险特性最常用的方法,但实验方法存在着工作量大、费用昂贵等明显的不足。因此,有必要借助理论手段,实现对有机物危险特性的快速和准确预测。

在国家自然科学基金的资助下,著者近年来在有机物危险特性与其分子结构间的构效关系方面开展了系列课题研究,本书主要根据课题近年来的最新研究成果编著而成。为了反映领域最新进展,并求全书内容的系统和完整,著者还根据最新文献选编了部分内容,在此谨向被引文献的作者表示感谢。

全书主要介绍有机化合物的分子结构与其危险特性间的相关性,重点从分子结构角度出发,介绍应用 QSPR 方法对有机物的危险特性进行系统研究的成果:一方面,通过改进和开发新的 QSPR 算法,建立简便可靠的理论预测模型,解决危险特性实验数据缺乏的问题;另一方面,发现和确定对有机物危险特性起决定作用的结构因素,探索这些因素对危险特性的影响规律,从而在分子水平上了解物质微观结构对宏观危险特性的影响,为进一步的化合物分子及材料设计等提供理论指导。全书共分为四大部分,由课题组主要研究人员蒋军成、潘勇、曹洪印和王睿等编写有关章节,全书由蒋军成教授统一修改定稿。

著者希望通过此书能把有机物分子结构与危险特性间的相关性研究成果完整地介绍给读者,并期望读者能够把该方法应用到相关的研究领域或工程实践。由于学识水平所限,书中难免有不当之处,诚恳希望读者批评、指正。

著 者

2011 年 6 月 6 日

目 录

序 前言

第一部分 有机化合物危险特性概论

第 1 章 有机化合物的危险特性及其分类	3
1.1 化学物质的分类	3
1.2 危险性化学物质的分类	4
1.3 有机化合物的危险特性	8
参考文献	13
第 2 章 有机化合物危险特性常用预测方法	15
2.1 参数关联法	16
2.2 基团贡献法	18
2.3 定量结构-性质相关性(QSPR)研究	22
参考文献	25
第 3 章 定量结构-性质相关性(QSPR)研究概述	30
3.1 QSPR 研究的含义	30
3.2 QSPR 研究的发展趋势与特点	30
3.3 QSPR 研究的相关技术	32
3.4 QSPR 技术的发展和应用情况	44
参考文献	45

第二部分 有机化合物分子结构参数与危险特性相关

第 4 章 分子连接性与危险特性相关	51
4.1 分子连接性指数概述	51
4.2 分子连接性指数的物理意义	55
4.3 分子连接性在 QSPR 研究中的应用方法学	56
4.4 分子连接性在有机物危险特性 QSPR 研究中的应用实例	62
4.5 分子连接性方法的应用前景	65

参考文献	67
第 5 章 电性拓扑状态与危险特性相关	69
5.1 电性拓扑状态指数概述	69
5.2 电性拓扑状态指数的计算与划分	70
5.3 电性拓扑状态指数在有机物危险特性 QSPR 研究中的应用实例 ...	72
参考文献	79
第 6 章 基团贡献法预测有机物危险特性	80
6.1 基团贡献法	80
6.2 ASOG 模型	80
6.3 UNIFAC 法	82
6.4 其他基团贡献法	86
6.5 基团贡献法在有机物危险特性 QSPR 研究中的应用实例	88
参考文献	93
第 7 章 量子化学在有机物危险特性 QSPR 研究中的应用	96
7.1 量子化学概述	96
7.2 量子化学理论及参数	96
7.3 量子化学参数与燃爆特性的相关性	105
7.4 量子化学参数与急性毒性的相关性	106
7.5 量子化学在有机物危险特性 QSPR 研究中的优缺点及其展望	107
参考文献	108

第三部分 多元统计及优化算法在有机物危险特性 QSPR 研究中的应用

第 8 章 人工神经网络在有机物危险特性 QSPR 研究中的应用	115
8.1 概述	115
8.2 人工神经网络的构造和功能	116
8.3 人工神经网络的分类	118
8.4 BP 型神经网络	119
8.5 BP 神经网络技术在有机物危险特性 QSPR 研究中的应用实例 ...	123
参考文献	130
第 9 章 遗传算法在有机物危险特性 QSPR 研究中的应用	132
9.1 遗传算法概述	132
9.2 遗传算法基本原理与算法实现	132
9.3 遗传算法的优缺点	137
9.4 遗传算法在 QSPR 研究中的应用领域	138

9.5 遗传算法在有机物危险特性 QSPR 研究中的应用实例	139
参考文献	147
第 10 章 蚁群算法在有机物危险特性 QSPR 研究中的应用	149
10.1 蚁群算法概述	149
10.2 蚁群算法基本原理与算法实现	149
10.3 蚁群算法的特点	152
10.4 蚁群算法的应用领域	153
10.5 蚁群算法在有机物危险特性 QSPR 研究中的应用实例及展望 ..	153
参考文献	156
第 11 章 支持向量机在有机物危险特性 QSPR 研究中的应用	157
11.1 支持向量机概述	157
11.2 支持向量机基本原理	157
11.3 支持向量机的参数优化	159
11.4 支持向量机常用算法及算法实现	160
11.5 支持向量机的优点	164
11.6 支持向量机在有机物危险特性 QSPR 研究中的应用实例	164
参考文献	178

第四部分 基于组合算法的有机物危险特性 QSPR 研究

第 12 章 遗传-多元线性回归(GA-MLR)组合算法的改进	183
12.1 GA-MLR 算法基本原理	183
12.2 GA-MLR 算法中适应度函数的改进	184
12.3 改进 GA-MLR 算法的实现	187
12.4 改进 GA-MLR 算法的优势	187
参考文献	188
第 13 章 遗传-支持向量机(GA-SVM)组合算法的建立	190
13.1 理论基础	191
13.2 GA-SVM 算法原理	192
13.3 GA-SVM 算法的实现	194
13.4 GA-SVM 算法的优势	195
参考文献	195
第 14 章 基于组合算法的有机物危险特性 QSPR 研究体系	196
14.1 样本集构建	198
14.2 结构输入和分子模拟	199

14.3	分子描述符的计算	200
14.4	分子描述符的预筛选	201
14.5	分子描述符的选择与建模	202
14.6	模型的评价验证	203
14.7	模型的机理解释	207
14.8	小结	208
	参考文献	208
第 15 章	有机物闪点的 QSPR 研究	211
15.1	有机物闪点的预测研究	211
15.2	有机物分子结构与闪点的作用机理研究	224
15.3	小结	228
	参考文献	229
第 16 章	有机物自燃点的 QSPR 研究	230
16.1	有机物自燃点的预测研究	230
16.2	有机物分子结构与自燃点的作用机理研究	243
16.3	小结	247
	参考文献	247
第 17 章	有机物爆炸下限的 QSPR 研究	249
17.1	有机物爆炸下限的预测研究	249
17.2	有机物分子结构与爆炸下限的作用机理研究	261
17.3	小结	264
	参考文献	265
第 18 章	有机物爆炸上限的 QSPR 研究	266
18.1	有机物爆炸上限的预测研究	266
18.2	有机物分子结构与爆炸上限的作用机理研究	280
18.3	小结	282
	参考文献	283

第一部分 有机化合物危险 特性概论

第 1 章 有机化合物的危险特性及其分类

1.1 化学物质的分类

随着化学工业的飞速发展,数以万计的化学物质进入了人类生产和生活。据估计^[1],人类目前常用的化学品已达 8 万种之多,并且这个数字正以每年近千种的速度增加。截至 2007 年末,美国化学文摘社(CAS)登记的化学品已达 3300 多万种,其中绝大多数是有机化合物。对于如此众多的化学物质,掌握它们的各类物理化学性质对于人类日常的生产和生活有着重要的现实意义。

所谓化学物质,就是通过化学反应过程制得的物质,或者是在化学过程中使用的物质。一般认为,化学物质是化学反应过程的物质承担者,也是化学科学研究的物质客体。这种物质客体虽然从化学对象来看只是以物质分子为代表,然而从化学内容来看则具有多种多样的形式,涉及许许多多的物质。因此,研究化学物质的分类就显得非常重要。

在化学研究中,化学物质的分类方法根据研究目的的不同而不同。通常是将物质按其成分的形态进行分类,即先将物质分成两大类:一类是纯物质,另一类是混合物。而纯物质又可以进一步划分为单质和化合物。图 1-1 是按化学成分对化学物质的分类。

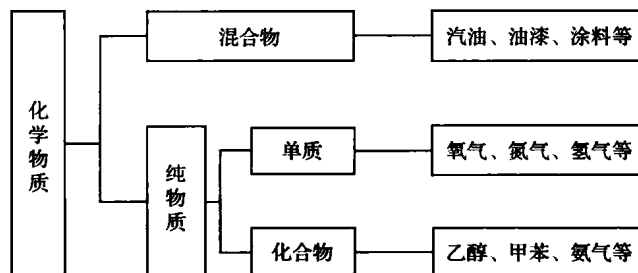


图 1-1 化学物质的分类

本书的研究对象是化学物质的危险特性,重点针对危险化学物质的危险性进行研究,因此有必要对化学物质按其危险性重新进行分类。

1.2 危险性化学物质的分类

1.2.1 化学物质的危险性

化学物质的危险性主要包括易燃、易爆、毒害、腐蚀、放射性等几大类,当其受到摩擦、撞击、震动、高温等外界条件的作用,会导致燃烧、爆炸、中毒、灼伤及环境污染等事故的发生。

按照化学物质危险性的形态,可以将化学物质的上述危险性划分为三大类,即物理化学危险、健康危险和环境危险。

1. 物理化学危险

化学物质的物理化学危险性包括 3 种类型:易燃性、爆炸性和氧化性。

1) 易燃性

易燃性化学物质是指易于燃烧的化学物质,其具有易燃危险性,可以包括气态、液态和固态等多种类型。根据燃烧的难易程度,易燃性危险又可分为极度易燃、高度易燃、中度易燃和低易燃性 4 个等级。

极度易燃性物质是指那些沸点小于或等于 35°C ,且闪点在 0°C 以下的物质,如乙醚、二硫化碳、乙烯、环氧丙烷、液化石油气等物质。它们由于着火温度及燃点极低而很容易着火,而且在环境温度下多为气态,可与空气形成具有较宽爆炸极限范围的燃爆性混合气体。

高度易燃性物质是指那些无需预先加热,在常温下与火源短暂接触后就能起火,火源移去后还能继续燃烧的物质,一般是那些闪点低于 20°C 的物质及一些固体物质,如甲醇、二甲醚、丙酮及汽油、石油醚等第一类石油产品和烷基铝、磷等,均属于高度易燃性物质。它们的易燃性很高,由电开关及静电产生的火花、赤热物体等,都会引起着火燃烧。

中度易燃性物质一般是指那些闪点在 $20\sim 70^{\circ}\text{C}$ 的物质及一些固体物质,如甲酸、乙酸、二甲苯及煤油、轻油、松节油、樟脑油等第二类石油产品和重油、杂酚油、变压器油等第三类石油产品。它们加热时容易着火。

低易燃性物质是指闪点在 70°C 以上的液体及一些固体物质,如重质润滑油、动植物油类产品等。它们在高温加热时会分解放出气体,容易引起着火。

2) 爆炸性

爆炸性是指化学物质在明火、热、冲击、摩擦等外界能量作用下发生爆炸的危险性。国际上一般将化学物质的爆炸难易程度与二硝基苯作比较,其爆炸性比二硝基苯敏感的化学物质就认为它具有爆炸危险性。

爆炸是物质从一种状态通过物理的或化学的变化突然变成另一种状态,并放出巨大能量而做机械功的过程。爆炸按其能量释放的形式可分为核爆炸(如原子弹或氢弹的爆炸)、物理爆炸(如高压锅炉的蒸气爆炸、高压容器爆炸等)和化学爆炸3种。而化学爆炸又可以分为3种,它可以是可燃气体和助燃气体的混合物遇明火或火源而引起的爆炸(如煤矿的瓦斯爆炸);也可以是可燃粉末与空气的混合物遇明火或火源而引起的爆炸(粉尘爆炸);还可以是炸药及爆炸性物品所引起的爆炸。

3) 氧化性

氧化性是指物质得电子的能力,氧化性危险是指化学物质与其他物质(一般为还原剂),特别是易燃物质接触产生强放热反应的危险性。氧化性物质主要包括氧化剂和有机过氧化物两种类型。

氧化性物质具有助燃作用,在一定的条件下会发生氧化还原反应并发热,会增加反应或燃烧的强度。由于氧化反应的放热特性,这类反应可能发生热积累,最终发生火灾和爆炸事故。

2. 健康危险

健康危险指由于化学物质对生物体作用产生的危险因素,包括毒性、腐蚀刺激性和致癌致变性3个方面。

1) 毒性

化学物质的毒性是指化学物质与机体接触或进入人类或动物体内的易感部位后,能引起损害作用的相对能力,或简称为损伤生物体的能力。一种化学物质对机体的损害能力越大,则其毒性就越高,通常用动物实验的半致死剂量(LD_{50})来表征其毒性的强度。化工产品中的许多物质都具有毒性,毒性反应的大小很大程度上取决于物质与生物系统的接受部位反应生成的化学键的类型。

一些化工产品,如有机化合物,其毒性与成分、结构之间有密切关系。例如,在有机物中引入卤素原子会增加该有机物的毒性;引入硝基、亚硝基或氨基官能团会剧烈改变化合物的毒性;而羰基的存在,或酰基化反应往往会降低化合物的毒性。

2) 腐蚀性和刺激性

化学物质的腐蚀性指能灼伤人体组织或对金属等物品造成损坏的性质。在化工产品中,最具有代表性的腐蚀性物质主要是酸类和碱类。此外,还有一些不属于酸或碱类的腐蚀性物质,如苯酚钠、氟化铬、次氯酸钠溶液、甲醛溶液等。

化学物质的刺激性是指物质与皮肤或黏膜直接长期接触会引起炎症现象的性质。腐蚀性常常是指引起深层损伤的结果,而刺激性一般只有浅的表征现象。

3) 致癌性和致变性

致癌性是指化学物质能致使生物体因摄入此物质而诱发癌症或增加癌变危险

的性质。目前,已经被基本确认具有致癌性质的化学物质有铬酸盐、镍、芥子气、氯甲甲醚、石棉、砷、4-氨基联苯等;具有疑似致癌性质的化学物质有苯、氯乙烯、亚硝酸胺、镉、铍等。实际上可能具有致癌性的化学物质可能远不止这些,还有待进一步地认识和证实,并且揭示其机理和危害量化水平。

致变性也称异变性,是指那些诱发生物活性的性质。目前还无法确定对于具体诱发的生物活性的类型,如细胞、有机体等的生物活性,但已经查明的是,如果受其影响的是人或动物的生殖细胞,受害个体的正常功能会有不同程度的变化;如果是躯体细胞,则会诱发癌变。

3. 环境危险

环境危险主要是指化学物质进入环境系统对人体健康和生态系统可能产生的危害,如化学物质对空气和水的污染等。当某些化学物质在水和空气中的浓度超过某一正常计量时,它就会危害人或动物的健康,也可以危害生态系统中其他生物的生长。

环境危险是个综合概念,它往往是指化学物质的物理化学危险和健康危险的综合作用。为了评价化学物质对环境的危险,必须对化学物质的危险性进行全面评价:要考虑化学物质固有的危险程度、流入环境的量、生态毒理学效应、降解的难易程度、分解产物的二次危害问题等。

1.2.2 危险性化学物质的分类方法

为了方便危险性化学物质管理,确保其生产、储存、运输和使用等过程中的安全性,国家质量技术监督局于1992年发布了国家标准《常见危险化学品的分类及标志》(GB13690—1992),按主要危险特性把危险化学品分成了8类,分述如下。

1) 爆炸品

爆炸品是指在外界作用下(如受热、撞击等),能发生剧烈化学反应,瞬时产生大量气体和热量,使周围压力急剧上升,对周围环境造成破坏的物品;也包括无整体爆炸危险,但具有燃烧、抛射及较小爆炸危险,或仅产生热、光、声响或烟雾等一种或几种作用的烟火物品。

2) 压缩气体和液化气体

压缩气体和液化气体是指经压缩、液化或加压溶解的气体,其状态条件符合下列两种情况之一者:①临界温度低于或等于 50°C ,而蒸气压大于 294kPa 的压缩或液化气体;②温度在 21.1°C 和 54.4°C ,压力分别大于 275kPa 和 715kPa 的压缩气体;或在 37.8°C ,蒸气压大于 275kPa 的液化气体或加压溶解气体。

压缩气体和液化气体按其理化性质可分为易燃气体、不燃气体和有毒气体3类。

3) 易燃液体

易燃液体是指闭杯实验闪点等于或低于 61℃ 的易燃的液体、液体混合物或含有固体物质的液体,但不包括由于其危险特性已列入其他类别的液体。

易燃液体按其闪点高低可分为以下 3 类:①闪点低于 -18℃ 的低闪点液体;②闪点在 -18~23℃ 的中闪点液体;③闪点在 23~61℃ 的高闪点液体。

4) 易燃固体、自燃物品和遇湿易燃物品

易燃固体是指燃点低,对热、撞击、摩擦敏感,易被外部火源点燃,燃烧迅速,并可能散发出有毒烟雾或有毒气体的固体,但不包括已列入爆炸品的物品。

自燃物品是指自燃点低,在空气中易发生氧化反应,放出热量而自行燃烧的物品。

遇湿易燃物品是指遇水或受潮时,发生剧烈化学反应,放出大量易燃气体和热量的物品。有的不需明火即能燃烧或爆炸。

5) 氧化剂和有机过氧化物

氧化剂是指处于高氧化状态,具有强氧化性,易分解并放出氧气和热量的物质。氧化剂还包括无机过氧化物。氧化剂本身不具有燃烧性,但其分解后能放出游离氧,可以助燃,因此能够强化可燃物的燃烧。氧化剂与可燃物接触或混合便构成具有燃烧、爆炸性的混合物,对热、机械作用较敏感。

有机过氧化物是指分子中含有过氧基的有机物。大部分有机过氧化物本身不仅易燃、易爆、易分解,对热、振动或摩擦的机械作用也很敏感。

6) 有毒品

有毒品是指进入机体后,累积达一定的量,能与体液和器官组织发生生物化学或生物物理学作用,扰乱或破坏机体的正常生理功能,引起某些器官和系统暂时性或持久性的病理改变,甚至危及生命的物品。其急性毒性大小常用半数致死量 LC_{50} 或 LD_{50} 来表示。

7) 放射性物品

放射性物品是指含有放射性核素,并且其活度和比活度均高于国家规定限值的物品。通俗地讲,放射性物品就是含有放射性核素,并且物品中的总放射性含量和单位质量的放射性含量均超过免于监管的限值的物品。具体地讲,放射性物品是指放射性活度大于 74kBq/kg 的物品。

8) 腐蚀品

腐蚀品是指能灼伤人体组织并对金属等物品造成损坏的固体或液体。与皮肤接触在 4h 内出现可见坏死现象,或温度在 55℃ 时,对 20 号钢的表面均匀年腐蚀率超过 6.25mm/年的固体或液体。腐蚀品按其化学性质可分为酸性腐蚀品、碱性腐蚀品及其他腐蚀品。

1.3 有机化合物的危险特性

前文对化学物质的危险性及分类进行了初步讨论。然而,如何采用量化的指标参数来定量表征或衡量这些危险性,成为危险化学品实际应用中的关键。

目前,化学物质的腐蚀、环境危害等危险性还难以采用统一的参数加以表征,衡量化学物质危险特性,尤其是有机化合物危险特性的主要指标参数集中在燃烧、爆炸、毒性等几个方面,包括闪点、自燃点、爆炸极限、燃烧热、撞击感度、静电感度和急性毒性 LC_{50} 和 LD_{50} 等主要理化参数。其中,闪点、自燃点和燃烧热主要表征有机化合物的燃烧性,爆炸极限和撞击感度、静电感度主要表征有机物的爆炸性,而急性毒性 LC_{50} 和 LD_{50} 主要表征有机物的毒性。这些参数是衡量有机化合物危险特性的重要指标,能够表征危险化学品在生产、储存和运输等过程中发生燃烧、爆炸和中毒等危险的难易程度和严重程度,在涉及危险化学物质的各领域都具有重要的理论和实用价值。本书即通过对这些指标参数与分子结构间存在的内在定量关系的系统研究,实现对有机化合物危险特性的深入和系统的了解。

1.3.1 闪点

闪点是指在规定的实验条件下,可燃液体在空气中或在液面附近产生蒸气,其浓度足够被点燃时的最低温度^[2]。

可燃液体的燃烧,并非可燃液体本身,而是液体蒸发出来的气体在燃烧。液体的蒸发要克服液体分子间存在的引力(称分子间作用力)。一般来说,同类液体分子间力的大小与液体相对分子质量大小有关,相对分子质量大的液体比相对分子质量小的液体的蒸发要困难,只有升高温度,才会使液体中能量大的分子数目增多,克服液体表面引力的束缚,使蒸发到空气中的分子数量增加,蒸气压力提高。

分子性质由分子结构决定,分子结构不同,性质也不同。闪点亦是如此。相关研究表明,有机物的闪点与其分子结构间遵循一定的变化规律,以烃类同系物为例^[3]:闪点随相对分子质量的增大、沸点的升高、密度的增大而升高,随饱和蒸气压的增大而降低;饱和烃(烷烃)的闪点比不饱和烃(烯烃、二烯烃、炔烃)的闪点高;同分异构体中,直链结构(正结构体)的闪点比支链结构(异结构体)的闪点高;烃与烃的衍生物之间的闪点按烃、醚、酮、醇、羧酸的顺序下降。

可燃液体的闪点数据在工业生产和风险评估等工作中有着广泛的应用。

闪点是衡量可燃液体火灾危险性的重要参数。不同的可燃液体有不同的闪点,液体的闪点越低,其火灾危险性就越大。根据闪点的大小可以对可燃液体的类别进行划分^[4]。

(1) 易燃液体: 闪点 $\leq 45^{\circ}\text{C}$ 的液体;

(2) 可燃液体：闪点 $>45^{\circ}\text{C}$ 的液体。

闪点也是衡量可燃液体在储存、运输和处理等过程中危险程度的重要物理量。根据闪点的高低可以确定生产、储存可燃液体的火灾危险性类别^[5]。

(1) 甲类火灾危险：闪点 $<28^{\circ}\text{C}$ ；

(2) 乙类火灾危险： $28^{\circ}\text{C}\leq\text{闪点}<60^{\circ}\text{C}$ ；

(3) 丙类火灾危险：闪点 $\geq 60^{\circ}\text{C}$ 。

此外，闪点还是消防工作中配置灭火剂供给强度的依据。闪点越低，灭火剂供给强度就要越大^[3]。

1.3.2 自燃点

自燃点是指可燃物质由于外界加热或自身化学反应、物理或生物作用等产生的热量而升温到无需外部火源就能自行燃烧的最低温度^[6]。

可燃物质发生自燃的方式很多，如氧化发热、分解放热、聚合放热、吸附放热、发酵放热等。因此，可燃物质的自燃是引起火灾事故的重要原因之一，尤其是生产过程中发生的受热自燃。

可燃液体的燃烧一般是由于受热汽化形成蒸气以后，按可燃气体的燃烧方式进行的，并不是液体本身在燃烧。在无外来火源的情况下，外来热源对其可燃蒸气与空气的混合气体加热，混合气由于对流，受热比较均匀，一旦温度达到引起燃烧的温度（即外来火源引燃混合气体时引燃处的最低温度），便开始自行燃烧。

可燃固体的燃烧则很复杂，可分为3种方式：①受热后先熔化，再蒸发产生蒸气，并分解、氧化燃烧；②受热时直接分解析出气态产物再氧化燃烧；③无火焰的表面燃烧。

可见，可燃液体和大多数可燃固体自燃时，都先转化为气体与空气的混合物，因而也就相当于可燃气体的自燃。

对于可燃气体，其自燃点受浓度的影响很大。可燃气体只有在一定浓度范围内才能燃烧，并且处于反应当量浓度时的自燃点最低。在通常情况下，都是采用反应当量浓度的自燃点作为标准自燃点。

由于自燃现象的发生不需要外界点火源的存在，因此，由于自燃引发的火灾在工业生产中时有发生。而自燃点作为衡量可燃物质自燃可能性的重要指标，目前已被广泛应用于工业生产和风险评估等工作中。例如，在火灾风险评估中，自燃点数据常被用来衡量可燃物质在生产、加工、储存和运输过程中的危险程度。美国石油学会(API)开发的风险评估方法 API-581 就采用物质的自燃点作为输入参数，对可燃液体泄漏可能造成的后果进行模拟^[7]。同时，在化工过程设计中，自燃点数据则常被用作防火防爆设计的临界参数。此外，由于发动机爆震现象，自燃点还与内燃机的性能密切相关^[8,9]。可见，掌握可燃物质的自燃点数据具有重要的理论和实用价值。