

文章编号: 1006-9941(2013)05-0664-04

# 几种含稀土元素烟火药剂的燃烧光谱分布

李学军, 丛晓民, 杜志明, 赵家玉

(北京理工大学 机电学院, 北京 100081)

**摘要:** 为探究稀土元素用于发光类烟火药剂的可能性,以稀土硝酸盐为氧化剂、镁粉为可燃剂、淀粉为粘合剂,设计、制备了含 Ce、Pr、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb 7 种稀土元素的烟火药剂。用瞬态分光辐射仪测定了各药剂的燃烧光谱。分析了各药剂的光谱分布。结果表明:药剂的负氧氧平衡越高,特征光谱辐射强度越大。含不同稀土元素药剂的特征辐射光谱分布区间有相似性。含 Eu 元素药剂的光谱辐射分布在红光区。

**关键词:** 军事化学与烟火技术; 烟火学; 稀土元素; 燃烧光谱

**中图分类号:** TJ450.1; TQ560.71

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.021

## 1 引言

发光类烟火药剂(如信号剂、照明剂、闪光剂、烟花爆竹用药剂等)在燃烧时会产生焰色效应,其原因是药剂燃烧产物中的气态原子或分子发生选择性辐射,在可见光范围内辐射出一定波长的谱线或一定波段的谱带而使火焰有色,同时产物中的凝聚态物质发生灰体辐射使光具有一定的强度。

经过多年的研究使用,发光类烟火药剂的用药已基本稳定,黄光剂利用的是  $\text{Na}^+$  的原子辐射光谱,红光剂利用的是  $\text{Sr}^+$ 、 $\text{Li}^+$  化合物(多为  $\text{SrCl}^+$ )的分子辐射光谱,绿光剂利用的是  $\text{Ba}^+$ 、 $\text{Ti}^+$  化合物(多为  $\text{BaCl}^+$ )的分子辐射光谱,蓝光剂利用的是  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{In}^+$  化合物(多为  $\text{CuCl}^+$ )的分子辐射光谱,其他颜色的光可利用红、绿、蓝三色合成获得<sup>[1]</sup>。

如欲获得更好的光色效果,就必须寻找更好的发光辐射体。位于元素周期表中第 57 位到 71 位的镧系稀土元素,由于其 4f 电子的填充而形成了独特的原子结构,使其具有丰富的光学性质,现已广泛应用于荧光材料、光转换材料和激光材料等领域,但是在烟火药剂领域的应用未见报道。鉴于稀土元素丰富的光谱学

性质,本研究选取了 Ce、Pr、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb 共 7 种稀土元素作为对象,设计了以稀土硝酸盐为氧化剂的各种烟火药剂配方,并测试了其光谱性能。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

各稀土元素硝酸盐,纯度 >99%,瑞科稀土冶金及功能材料国家工程研究中心;镁粉,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;淀粉,分析纯,北京化工厂。

PCW32 型恒温试验箱,重庆汉瞻仪器有限公司;T-1000 型电子天平,常熟双杰顺试仪器厂;SG-100 型瞬态分光辐射仪,西安维元光电技术有限公司。

### 2.2 实验过程

药剂由氧化剂、可燃剂和粘合剂组成。氧化剂为各稀土硝酸盐,用研钵研碎后,过 100 目筛;可燃剂为镁粉,粘合剂为淀粉,均过 100 目筛。各组分过筛后,在 60 °C 下烘干 20 h,干混。设计药剂配方三类共 21 个试样:零氧平衡、负氧平衡两类(氧平衡为 -10% 和 -20%),各药剂配方中淀粉含量固定为 5%,其余为硝酸盐和镁粉,各药剂中硝酸盐含量见表 1。

光谱测试仪器为 SG-100 型瞬态分光辐射仪,可测光谱范围 350 ~ 900 nm,波长分辨率  $\leq 2$  nm,波长定位精度  $\leq \pm 0.5$  nm。测试用药为散药,将药剂试样置于燃烧室中,光纤头对准试样,启动仪器进入准备状态后,用引火线引燃,仪器将自动捕捉光信号并计算光谱辐射数据。

收稿日期: 2011-11-15; 修回日期: 2013-01-23

基金项目: 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室青年基金 (No. QNKT10-01)

作者简介: 李学军(1987-),男,在读硕士研究生,主要从事烟火药剂燃烧光谱研究。e-mail: smrine@yeah.net

通讯联系人: 丛晓民(1972-),男,讲师,主要从事化学物理效应研究。e-mail: xmcong@163.com

表 1 各药剂配方中稀土硝酸盐含量

Table 1 The content of rare-earth nitrate in each composite

OB/%	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
0	68.35	67.86	67.44	67.58	68.82	68.27	68.98
-10	58.36	57.95	57.59	57.73	58.77	58.29	58.90
-20	48.39	48.02	47.73	47.85	48.72	48.32	48.83

Note: OB is oxygen balance.

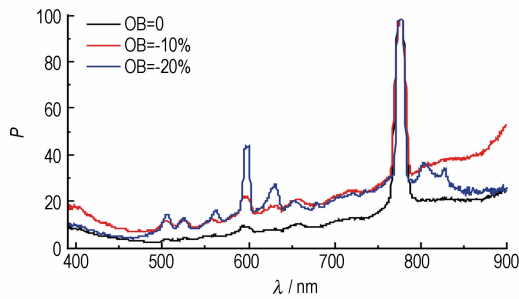
### 3 结果与讨论

#### 3.1 药剂燃烧光谱测试结果

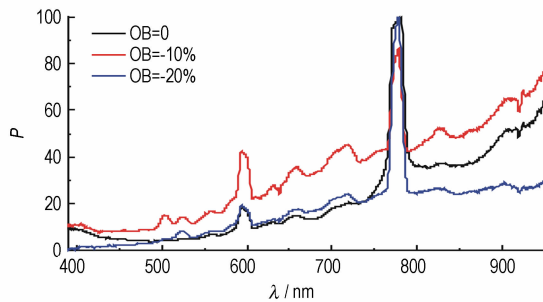
各药剂的辐射功率-波长分布如图 1 所示。

#### 3.2 氧平衡对药剂的燃烧光谱的影响

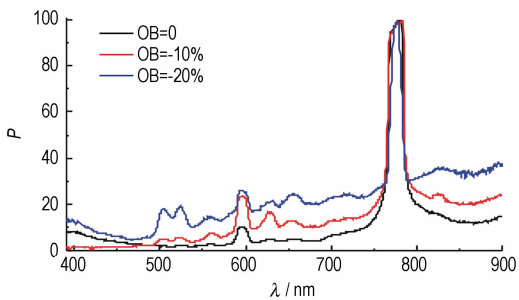
从图 1 可以看出,含不同元素的烟火药剂在不同的氧平衡条件下的辐射呈现如下特点:与负氧平衡药剂相比,零氧平衡药剂的特征光谱辐射强度较弱。氧平衡为-10%的药剂的各特征辐射基本都已出现,辐射强度较零氧平衡药剂大幅度增加;氧平衡为-20%的药剂也出现了特征辐射,强度有了进一步加强。



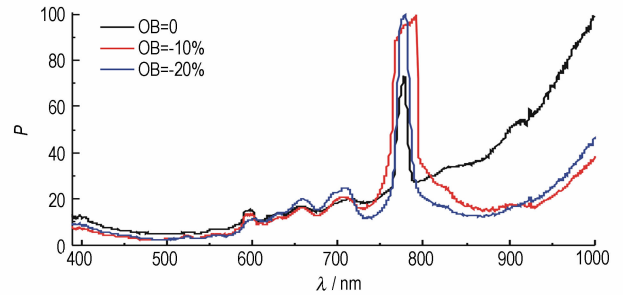
a. Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



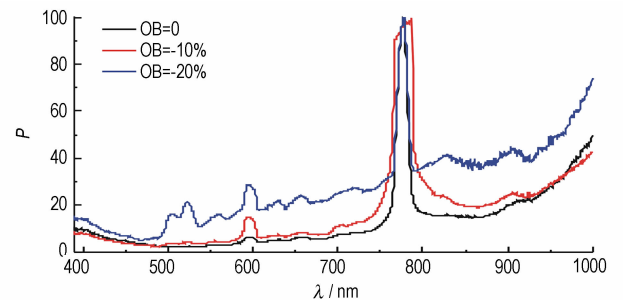
b. Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



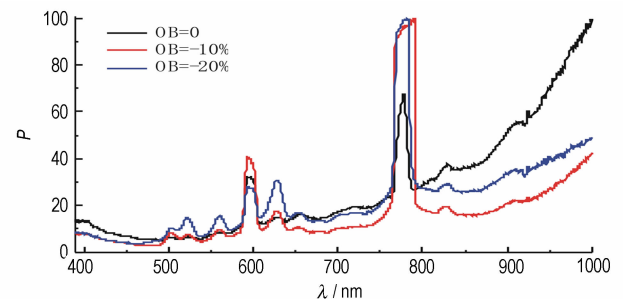
c. Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



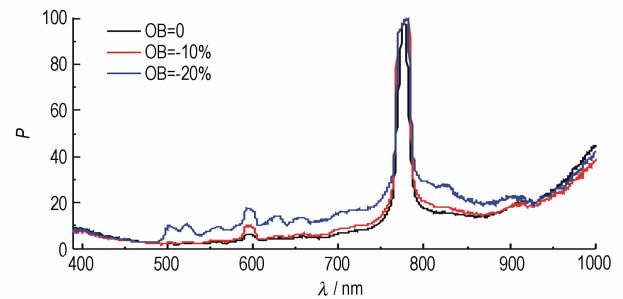
d. Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



e. Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



f. Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



g. Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

图 1 含不同元素药剂的相对辐射功率分布

Fig. 1 Relative radiant power distribution of composite with different nitrates

出现这一变化的原因在于各药剂中可燃剂含量的改变。镁粉作为可燃剂,燃烧时会释放出大量的热,燃烧产物中的气态原子或分子受到热的作用而被激发,当处于激发态的核外电子返回基态时便会以光子的形式释放出能量,因此产生了特征辐射。在零氧平衡药剂中,镁粉含量较低,放出的热量不足以将产物激发或者处于激发态的产物较少,因而辐射强度较弱;而在负氧平衡药剂中,更多的镁粉燃烧能释放出足够的热量,致使处于激发态的粒子增加而产生较强的特征辐射,如图 1c 和图 1e 所示,在氧平衡为 -20% 的含 Sm 元素药剂和含 Tb 元素药剂中,波峰在 503, 525 nm 附近的两个峰已经产生了叠加而连续出现。另外,在充足的热量条件下,发生了一些在低热量条件下不能发生的能级跃迁,因而与零氧平衡药剂或者氧平衡为 -10% 药剂相比,氧平衡为 -20% 的药剂出现了新的特征辐射,如图 1a 所示,在氧平衡为 -20% 的含 Ce 元素药剂中,在 800 ~ 840 nm 波段出现了新的辐射。

### 3.3 各药剂的特征光谱辐射峰

图 1 分析含各元素烟火药剂的特征光谱辐射特点:

光谱辐射的相似性:除含 Eu 元素药剂外,含其余 6 种元素药剂都在 590 ~ 600 nm 处有强辐射峰(除在含 Dy 元素药剂中为次强峰外,均为最强峰),在 503, 525, 560, 630, 660 nm 附近有不同强度的辐射峰。稀土离子的电子层结构为  $[Xe]4f^{0-14}$ , 所测 7 种元素离子均含 4f 电子,4f 电子在 7 条 4f 轨道及相近能级间的任意配布使得粒子的能级相当复杂。当电子从不同激发态返回基态时,所辐射出的光谱在波长上会具有一定的相近性甚至重叠。Fassel 等<sup>[2]</sup>曾以乙醇为介质测定各稀土盐在富燃的氧-乙炔火焰中的火焰光谱,从记录的结果看,各元素的光谱非常丰富,而且有很大的重叠。而在烟火药剂中,反应过程及燃烧产物极其复杂,燃烧产物辐射出的线光谱、带光谱和连续光谱会相互叠加、扩展并产生一定的偏移<sup>[3-4]</sup>。光谱的叠加和扩展会吞没波长位置相近的辐射峰,从光谱分布图来看,各药剂光谱并未出现明显的元素特征线光谱辐射,代之而出现的是多个尖峰或者宽峰;而偏移会使峰位置发生改变,从光谱分布图来看,各药剂的光谱辐射峰所在的区间虽然大致相同,但最大波长位置却不尽相同。

光谱辐射的特异性:如图 1e 和图 1g 所示,含 Tb 元素药剂和含 Yb 元素药剂在零氧平衡和氧平衡为 -10% 的药剂中都没有特别明显的辐射,这可能是由于两种药剂的燃烧产物较难激发引起的。从图 1b 和

图 1d 可以看出,含 Pr 元素药剂和含 Eu 元素药剂在 620 ~ 725 nm 波段都有三个连续的宽辐射峰且强度较大,这一波段属于红光区,其中含 Pr 元素药剂在 590 nm 处有最强辐射,在 502, 524 nm 处有辐射;而含 Eu 元素药剂却只在 600 nm 处有强度远小于红光区的辐射,波长集中分布在红光区。

从辐射峰类型来看,各药剂辐射峰为连续辐射的宽峰而没有明显的线光谱辐射,这是由于燃烧产物中含有大量的稀土一氧化物(MO)导致的。稀土氧化物的解离能较高,它们的存在会抑制原子化产物的生成,因此产生的线光谱辐射很少,即使产生了一定的线光谱辐射也有可能被其它的强辐射峰吞没而不能显现在光谱图上。可以通过改变药剂配方来降低稀土一氧化物的含量,当燃烧产物中有较多的含 C 物质(如固体 C 颗粒、CH<sub>1</sub>、CH<sub>2</sub> 原子团等)时,氧原子与其发生反应,会使一氧化物的分解平衡向有利于原子化产物生成方向移动,同时一氧化物与固体 C 颗粒的反应( $C + MO = CO + M^*$ )也会生成原子化产物。但是含 C 物质的存在也会影响药剂的光谱性能。

## 4 结 论

(1)不同氧平衡的烟火药剂中,负氧程度越大,特征光谱辐射强度越大,这是由于药剂中金属可燃剂镁粉含量的增加所致。

(2)7 种稀土元素的烟火药剂中,特征光谱辐射分布区间具有相似性;含 Pr 元素和 Eu 元素的药剂的光谱有特殊性,其中含 Eu 元素药剂的特征辐射光谱集中分布在红光区,可考虑对 Eu 元素进行进一步研究。

### 参考文献:

- [1] 潘功配. 高等烟火学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2005.
- [2] Fassel V A, Curry R H, Kniseley R N. Flame spectra of the rare-earth elements[J]. *Spectrochimica Acta*, 1962, 9(18): 1127 - 1153.
- [3] 杨硕, 杨利, 许又文. 几种烟火药火焰光谱的研究[J]. 北京理工大学学报, 1998, 18(5): 651 - 655.  
YANG Shuo, YANG Li, XU You-wen. Flame spectra of pyrotechnic mixes[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 1998, 18(5): 651 - 655.
- [4] 朱长星, 叶迎华, 沈瑞琪, 等. Zr、Mg 系烟火剂发光光谱特性研究[J]. 含能材料, 2005, 13(2): 118 - 121.  
ZHU Chang-xing, YE Ying-hua, SHEN Rui-qi, et al. Characteric emission spectra of zirconium base and magnesium base pyrotechnic composites [J]. *Chinese Journal Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 118 - 121.

## Combustion Spectra of Pyrotechnic Composites Containing Rare-Earth Elements

LI Xue-jun, CONG Xiao-min, DU Zhi-ming, ZHAO Jia-yu

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** In order to explore the possibility of rare-earth elements usage in luminescent pyrotechnics, magnesium powder as combustion agent and starch as binder, seven kinds of pyrotechnic composites containing Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy and Yb as oxidants were designed and prepared. The combustion spectra of each pyrotechnic composite were recorded by a transient spectral radiometer. Their spectral distributions were analyzed. Results show that the higher the negative oxygen balance of pyrotechnic composites, the greater the radiation intensity of characteristic spectrum. The characteristic radiation spectra distribution region of pyrotechnic composites containing different rare-earth elements is similar. The spectral radiation of pyrotechnic composites containing Eu distributes in red light region.

**Key words:** military chemistry and pyrotechnics; pyrotechnics; rare earth; combustion spectra

**CLC number:** TJ450.1; TQ560.71

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.021