

·测试、试验与仿真·

Mg/Sr(NO₃)₂和Mg/Ba(NO₃)₂的燃烧光谱分析

过乐驹¹,陈明华²

(1.陆军工程大学,石家庄 050000 2.特种勤务研究所,石家庄 050000)

摘要:为了研究Mg/Sr(NO₃)₂和Mg/Ba(NO₃)₂药剂的燃烧光谱分布,利用全波段辐射计分别对Mg/Sr(NO₃)₂和Mg/Ba(NO₃)₂药剂的燃烧光谱进行测试,得到这两种烟火药剂的燃烧光谱分布图。通过对燃烧光谱的研究,在Mg/Sr(NO₃)₂药剂燃烧光谱中,620~760 nm的辐射强度在总能量占80.59%,而在Mg/Ba(NO₃)₂药剂的燃烧光谱中,500~578 nm的辐射强度在总能量占21.15%,578~592 nm的辐射强度在总能量占3.30%,620~760 nm的辐射强度在总能量占60.41%。通过燃烧光谱和导数光谱相结合的方式作为鉴定这两种烟火药剂类型的手段。

关键词:光谱学;Mg/Sr(NO₃)₂;Mg/Ba(NO₃)₂;燃烧光谱;可见光

中图分类号:TQ567;TK16

文献标识码:A

文章编号:1673-1255(2018)-02-0048-06

Burning Spectrum Analysis of Mg/Sr(NO₃)₂ and Mg/Ba(NO₃)₂ Composition

GUO Le-ju¹, CHEN Ming-hua²

(1. Army Engineering University, Shijiazhuang 050000, China;

2. Special Service Research Institute, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: The burning spectra of Mg/Sr(NO₃)₂ and Mg/Ba(NO₃)₂ compositions are tested respectively to obtain the burning spectrum distribution maps with the whole-band radiometer for analyzing the distributions of burning spectrum. It can be concluded that the total radiant energy of 620~760 nm is 80.59% in Mg/Sr(NO₃)₂ composition burning spectrum through researching burning spectrum. And in Mg/Ba(NO₃)₂ composition burning spectrum, the total radiant energy of 500~578 nm is 21.15%, 578~592 nm is 3.30% and 620~760 nm is 60.41%. Combining the burning spectrum with the derivative spectrum is served as a means of identifying both types of compositions.

Key words: spectroscopy; Mg/Sr(NO₃)₂ composition; Mg/Ba(NO₃)₂ composition; burning spectrum; visible light

烟火药剂^[1-3](如闪光照明剂、发光信号剂、曳光剂、红外照明剂、红外诱饵剂、爆音剂、烟花爆竹用药剂等)最基本的组成是氧化剂和可燃剂,加上粘结剂和产生特种烟火效应的功能添加剂,从而使烟火药剂在燃烧时会产生焰色效应。

国内外已经有许多学者采用燃烧光谱和导数光谱对物质进行研究^[4-10]。杨硕等^[11]用烟火药的燃烧光谱来研究他们的燃烧特性,陈明华^[12]利用发射药的燃烧光谱来研究单基、双基和改性双基发射药的燃烧性能,通过全波段辐射强度、近红外辐射强度对各含能材料进行对比分析,朱长星^[13]则通过比

较各药剂的燃烧光谱图分析对应烟火药剂的性能。丁家梅等^[14]则利用导数光谱多组分标定法对阿司匹林、扑热息痛及水杨酸进行分析检测,证实了该方法在混合物分析中的准确性,李志刚等^[15]也利用导数光谱与红外光谱相合建模的方式来定量分析。但针对Mg/Sr(NO₃)₂和Mg/Ba(NO₃)₂燃烧光谱的分析相对较少,对于导数光谱和燃烧光谱相结合的分析计算也未见报道。

本研究首先利用光谱仪对这两种烟火药剂在燃烧过程中的光谱分布和能量进行测试,然后对试验数据进行处理,得到两种药剂在燃烧过程中的光

收稿日期 2018-03-12

作者简介 过乐驹(1993-),男,浙江绍兴人,硕士研究生,主要研究方向为含能材料的分离回收。

谱和能量分布,对 $\text{Mg}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 在可见光范围内的燃烧过程进行探究。

1 实验

1.1 试样

$\text{Mg}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 药剂: Mg 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 与粘合剂造粒后压制成 $\Phi 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 的药柱; $\text{Mg}/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 药剂: Mg 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 与粘合剂造粒后压制成 $\Phi 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 的药柱。

1.2 实验方法

利用Field Spec3光谱仪,所用传感器为 25° 镜头,所用其光谱范围为 $350\sim 2\,500\text{ nm}$,光谱分辨率为 $3\text{ nm}@350\sim 1\,000\text{ nm}$, $10\text{ nm}@1\,400\sim 2\,200\text{ nm}$,误差为5%。

实验采用静态条件下燃烧测定。先将仪器安装调试完毕,固定被试样品,仪器先行预热,测试用传感器对准被测药剂,试样与传感器间的距离为 8 m ,启动仪器,人工分别对 $\text{Mg}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 药剂进行点燃,测试记录火焰的燃烧所产生的可见光谱和红外光谱图,采样间隔为 0.2 s ,每个样品进行了10发试验。

2 实验结果与分析讨论

2.1 试验结果

通过对 $\text{Mg}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 燃烧光谱的测量,得到两种烟火药剂的在可见光的燃烧光谱辐射叠加图,如图1和图2所示。通过曲线拟合得到对应的辐射平均曲线,如图3和图4所示。

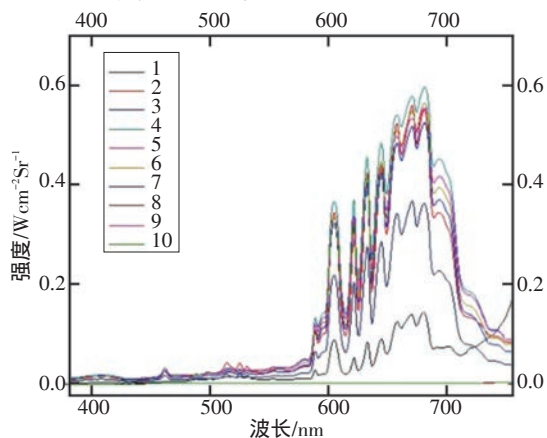


图1 $\text{Mg}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 辐射叠加图

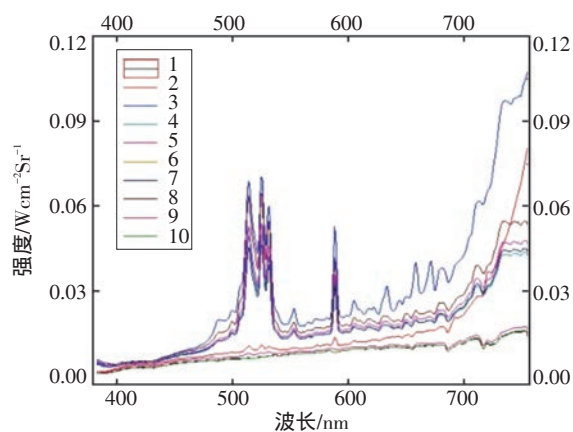


图2 $\text{Mg}/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 辐射叠加

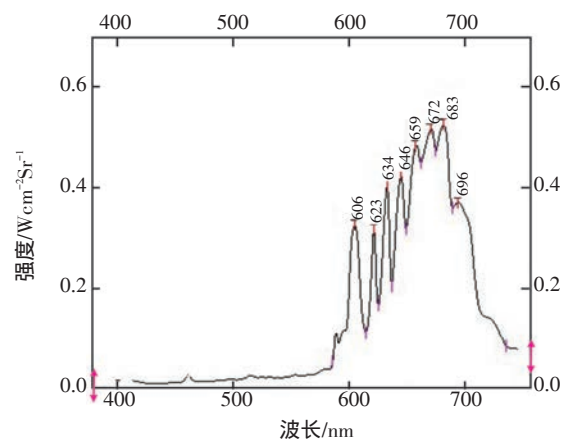


图3 $\text{Mg}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 辐射平均图

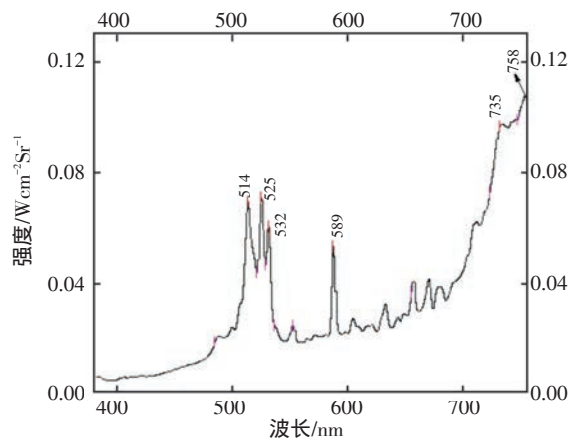


图4 $\text{Mg}/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 辐射平均图

图1、图2中的1~10表示仪器对编号1~10的烟火药剂在燃烧时按时间顺序记录数据。

2.2 数据处理与结果分析

试验得到了对应频谱图,并利用下式进行计算

分析。

对于频域光谱图在任意波段从 λ_1 到 λ_2 可以进行定积分,即

$$I = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{\lambda} d\lambda \quad (1)$$

上式中, I 表示辐射强度; λ 表示波长。

通过式(1)可以用来计算两种药剂在相应波长范围内的峰的面积,从而知道辐射能量。

对于频谱图求波段平均辐射强度 \bar{I} ,即

$$\bar{I} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{\lambda} d\lambda}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (2)$$

通过式(2)可以用来计算两种药剂在相应波长范围内平均辐射能量,即

$$D_{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (I_{\lambda} - \bar{I}) d\lambda}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (3)$$

计算偏差值 D_{λ} ,进而表示在 $\lambda_1 \sim \lambda_2$ 这一波长范围内的单色辐射光强和平均值的偏离程度,从而对两种药剂的光辐射和辐射特性有所把握。

通过频谱图进行微分计算,即

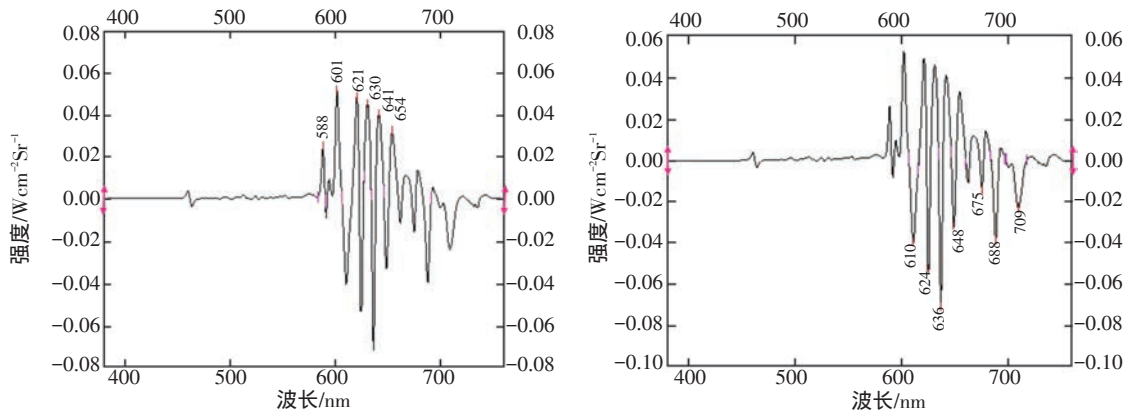
$$\rho = \frac{dI_{\lambda}}{d\lambda} \quad (4)$$

式中, ρ 表示对应燃烧光谱的密度。

通过式(4)可以得到两种药剂的燃烧火焰在对应时刻对应波长下的分布密度。

2.2.1 Mg/Sr(NO₃)₂燃烧光谱分析

通过式(1)和图3得到,在380~760 nm范围内,



(a) Mg/Sr(NO₃)₂药剂一阶导数光谱

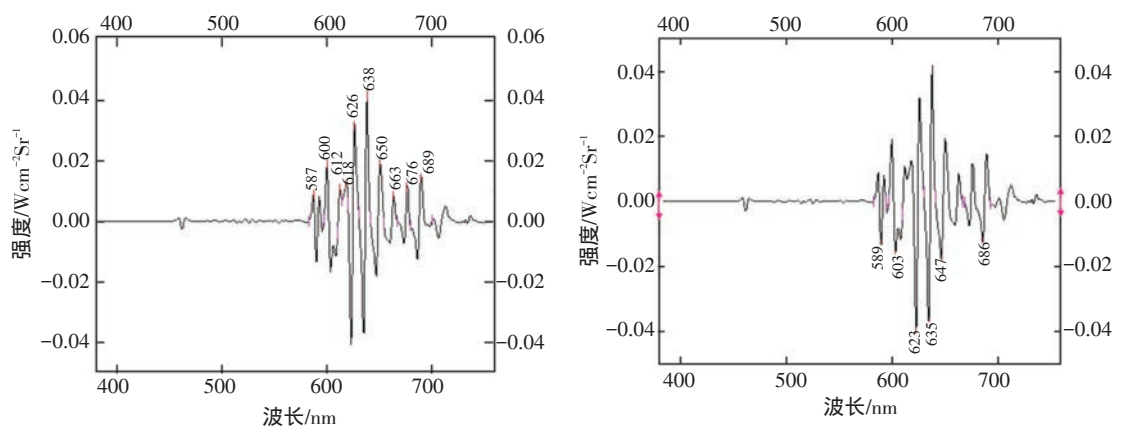
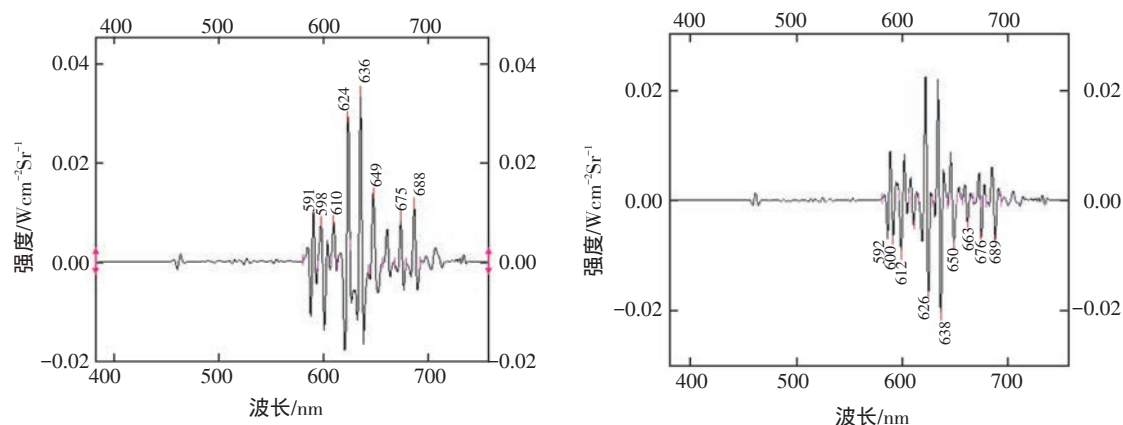
Mg/Sr(NO₃)₂药剂辐射能量主要集中在586~673 nm波长范围,该区间能量占总能量的90.55%,620~760 nm波长范围内的区间能量占比为80.59%。对于Mg/Sr(NO₃)₂药剂的燃烧光谱的数据计算分析结果如表1所示。

表1 Mg/Sr(NO₃)₂药剂燃烧光谱计算

波长/nm	辐射强度/W·cm ⁻² ·Sr ⁻¹	占总能量百分比/%
380~592	4.72	9.44
592~620	4.98	9.96
620~760	40.29	80.60
波长/nm	平均辐射强度/W·cm ⁻² ·Sr ⁻¹ ·nm ⁻¹	偏差/W·cm ⁻² ·Sr ⁻¹ ·nm ⁻¹
380~592	0.02	4.70
592~620	0.18	4.80
620~760	0.29	40.00

从表1可以发现,红光波长范围的辐射强度、平均光辐射强度和偏差都是最大的,表明Mg/Sr(NO₃)₂药剂燃烧的大部分辐射能量都集中于红光波长范围内。在623 nm、634 nm、646 nm、660 nm、673 nm、683 nm和695 nm这7个波长位置有强特征峰,特别是673 nm处出现最强峰。

对Mg/Sr(NO₃)₂药剂燃烧辐射平均光谱图进行多阶微分,得到导数光谱,如图5所示。

(b) $\text{Mg/Sr}(\text{NO}_3)_2$ 药剂二阶导数光谱(c) $\text{Mg/Sr}(\text{NO}_3)_2$ 药剂三阶导数光谱图5 $\text{Mg/Sr}(\text{NO}_3)_2$ 药剂导数光谱

由图3和图5所示,在原始光谱图中的623 nm和636 nm处的特征峰谱线在取三次导数后,格外清晰,容易识别。在622~639 nm范围内, $\text{Mg/Sr}(\text{NO}_3)_2$ 药剂燃烧火焰的辐射密集程度变化剧烈,特别是在636 nm处,变化最大。

2.2.2 $\text{Mg/Ba}(\text{NO}_3)_2$ 燃烧光谱分析

通过式(1)和图4得到,在380~760 nm范围内, $\text{Mg/Ba}(\text{NO}_3)_2$ 药剂的辐射能量集中在482~547 nm和655~760 nm波长范围,两者区间能量之和占总能量的71.89%。其中,500~578 nm波长范围内的区间能量占21.15%,620~760 nm波长范围内的能量占比则高达60.41%。对于 $\text{Mg/Ba}(\text{NO}_3)_2$ 药剂燃烧光谱的数据计算分析结果如表2所示。

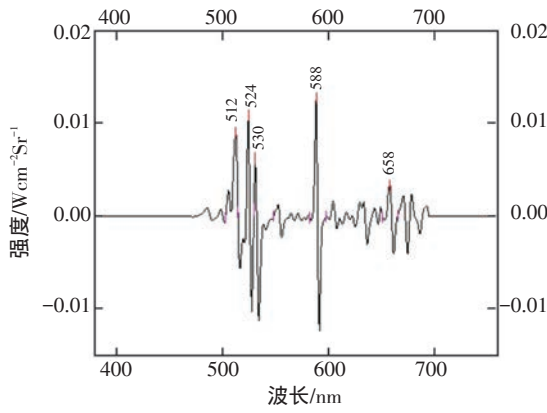
表2 $\text{Mg/Ba}(\text{NO}_3)_2$ 药剂燃烧光谱计算结果

波长/nm	辐射强度/ $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Sr}^{-1}$	占总能量百分比/%
500~578	2.54	21.15
578~592	0.40	3.33
620~760	7.26	60.41
波长/nm	平均辐射强度/ $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Sr}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$	偏差/ $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Sr}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$
500~578	0.03	2.51
578~592	0.03	0.37
620~760	0.05	7.21

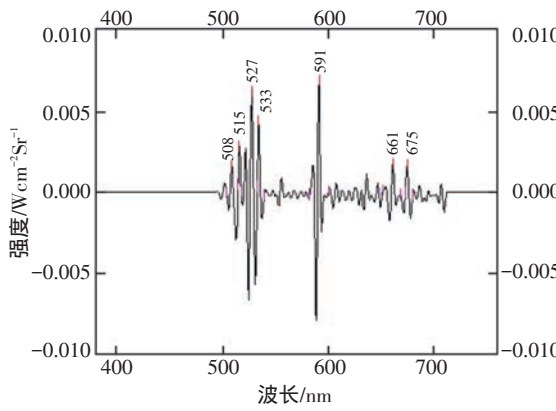
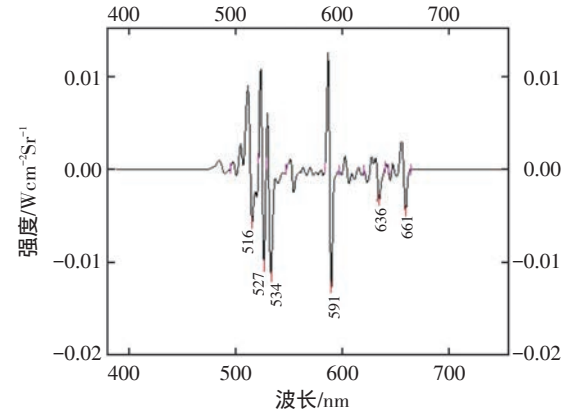
620~760 nm的辐射强度、平均光辐射强度和偏差都是最大的,表明 $\text{Mg/Ba}(\text{NO}_3)_2$ 药剂燃烧的大部分辐射能量集中在这一波长范围内,只有极少数能量分

布在380~592 nm范围内。在514 nm、525 nm、532 nm、589 nm、735 nm和758 nm这6个波长位置出现强特征峰,特别是758 nm处出现最强特征峰。

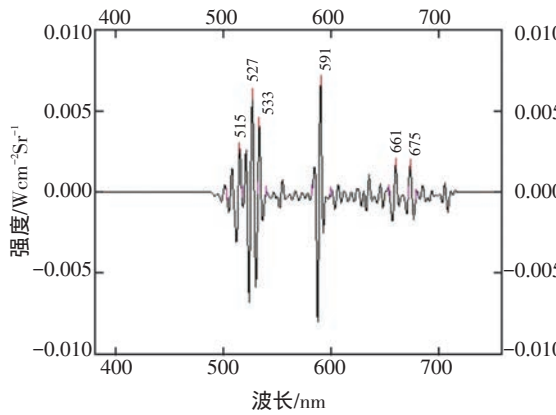
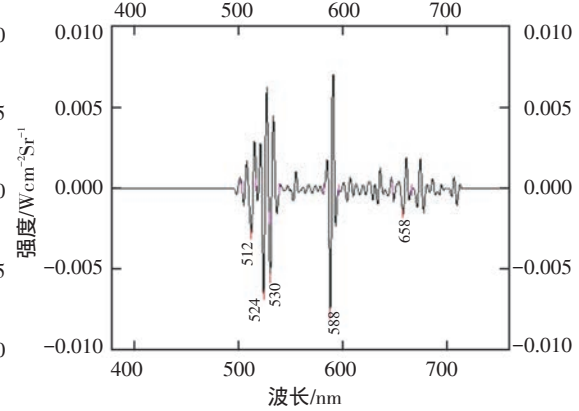
对Mg/Ba(NO₃)₂药剂燃烧辐射平均光谱图进行多阶微分得到相应的导数光谱,具体见图6所示。



(a) Mg/Ba(NO₃)₂ 药剂一阶导数光谱



(b) Mg/Ba(NO₃)₂ 药剂二阶导数光谱



(c) Mg/Ba(NO₃)₂ 药剂三阶导数光谱

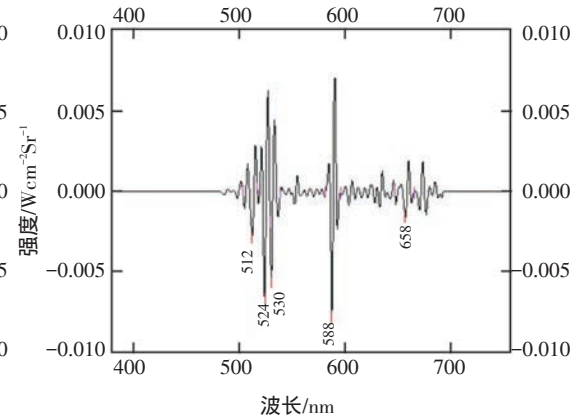


图6 Mg/Ba(NO₃)₂ 药剂导数光谱

由图4和图6比较可以看出,在原始光谱中的527 nm、588 nm、591 nm和675 nm处的特征谱线在光谱经过三次取导数后,变得格外清晰,容易识别。在502~544 nm和588~591 nm这一波段中, $\text{Mg/Ba}(\text{NO}_3)_2$ 药剂燃烧火焰的光辐射的密集程度变化剧烈,特别是谱线在588 nm和591 nm处,变化最大。

通过 $\text{Mg/Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg/Ba}(\text{NO}_3)_2$ 组分的燃烧得到的光谱以及对应导数谱图的分析比较可以发现,两种烟火药剂的对应谱图的特征峰具有明显的差异,而这些差异是由于选择性辐射的存在。这些作为这两者的指纹特性,作为 $\text{Mg/Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg/Ba}(\text{NO}_3)_2$ 组分的一种鉴定手段。

3 结论

(1)在 $\text{Mg/Sr}(\text{NO}_3)_2$ 药剂中,红光的辐射强度占总能量的80.594%,在586~673 nm波长范围的积分数值最大;而 $\text{Mg/Ba}(\text{NO}_3)_2$ 药剂的燃烧光谱中,绿光范围内的辐射强度占总能量的21.15%,黄光占3.30%,红光为60.41%,积分值在482~547 nm和655~760 nm这两个波长范围内最大。

(2)比较 $\text{Mg/Sr}(\text{NO}_3)_2$ 药剂的燃烧光谱可以发现, $\text{Mg/Ba}(\text{NO}_3)_2$ 药剂的辐射能量远远低于 $\text{Mg/Sr}(\text{NO}_3)_2$ 药剂。从导数光谱图来看, $\text{Mg/Ba}(\text{NO}_3)_2$ 药剂的光谱变化更为剧烈,燃烧时的主要辐射能量来自于红光波长范围内辐射的能量。

(3)对 $\text{Mg/Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg/Ba}(\text{NO}_3)_2$ 组分的燃烧光谱图进行导数分析是有效的分析方法,这两种烟火药剂的燃烧过程的光谱辐射存在指纹特性。可利用燃烧光谱和导数光谱相结合的方式鉴定烟火药剂类型。

参考文献

[1] 潘功配,杨硕.烟火学[M].北京:北京理工大学出版社,

1997:14-29.

- [2] 潘功配.高等烟火学[M].哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2007:11-20.
- [3] 李学军,丛晓民,杜志明,等.几种含稀土元素烟火药剂的燃烧光谱分布[J].含能材料,2013,21(5):664-667.
- [4] Lewis W, Rumchik C, Broughton P, et al. Time-resolved spectroscopic studies of aluminized explosives: chemical dynamics and apparent temperatures[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(56): 014903.
- [5] 汤洁.非平衡等离子体增强燃烧的光谱诊断研究[D].西安:中国科学院西安光学精密机械研究所,2011:107-122.
- [6] Frederik J, Mostert, Marius Olivier. Scaling of light emission from detonating bare composition B, 2, 4, 6-trinitrotoluene [$\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$], and PE4 plastic explosive charges[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(47): 084905.
- [7] 程和平.含能材料黑索金热爆炸过程中的光辐射能[D].四川:中国工程物理研究院,2014:24-38.
- [8] 霸书红,冯帅,周龙,等.四聚乙醛的光谱学行为及燃烧特性研究[J].沈阳理工大学学报,2014,33(5):70-84.
- [9] 邓哲,胡春波,刘林林,等. Al基粉末燃料改性方法及点火燃烧特性[J].固体火箭技术,2016,39(1):17-35.
- [10] 陈洪雷,陈元彩,詹怀宇,等.导数光谱—化学计量学方法测定制浆废水COD[J].华南理工大学学报(自然科学版),2009,37(10):150-154.
- [11] 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.
- [12] 陈明华,阎建平.发射药燃烧光谱测试技术[J].光电技术应用,2011,26(4):86-88.
- [13] 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.
- [14] 丁家梅,杨圣,陆霄雄,等.导数光谱多组分标定法对阿司匹林、扑热息痛及水杨酸的同时测定[J].分析测试学报,2011,30(6):612-617.
- [15] 李志刚,彭思龙,杨妮,等.基于导数光谱融合建模的红外光谱定量分析方法[J].分析化学(FENXI HUAXUE)研究报告,2016,44(3):437-443.