

永續化學與生活—

鞭炮與煙火

劉廣定

喜慶日與年節常以燃放鞭炮（亦稱爆竹或炮仗）和煙火（亦稱燄火或花火）增加歡樂及熱鬧的氣氛，尤其是夜晚天空中發射出造型奇美、燦爛繽紛的煙火更為大眾所喜愛。這已是中華文化的一部分，而且燃放鞭炮和煙火必需的火藥乃是我國對世界文明極有貢獻的四大發明之一，產生煙火的焰色反應也是中國人最早發現的。十年前（2003年）本刊第34卷第2期曾以專輯介紹「火藥與煙火」，本文則自基本原理，以及從永續化學觀點的新發明，予以補充。

科學史的回顧

可能在漢魏時期中國人就用火燒竹，以發爆裂響聲，故稱「爆竹」或稱「爆仗（杖）」，後用火藥引爆，與火砲相似，故又稱炮仗。所謂「火藥」者，即遇火能燃燒的藥物。中國人發現火藥的時期，大約不會早於公元九世紀初。唐人牛僧儒（公元779-848年）的《玄怪錄》有北周至隋時人「杜子春」的故事說：他到「波斯邸」訪一鍊丹老人，在鍊丹爐旁睡著，做惡夢大叫驚醒。可能因打翻丹爐以致「紫燄穿屋上，天火起四合，屋室俱焚。」〔註一〕五代人鄭思遠於《真元妙道要略》裡說：「有以硫黃、雄黃合硝石并蜜燒之，焰起，燒手面及爐屋舍者。」都可說明發現火藥的大約時期。

中國人雖然發明了火藥，宋代製成火器，也經由阿拉伯人傳到歐洲，但一直不明其原理。到了明末，對火藥作用的解釋仍是：「硝性至陰，硫性至陽，陰陽兩物相遇於無隙可容之中，其出也，人物膺之，魂散驚而魄齋粉」（《天工開物》）。據此，硝石和硫磺就可製成火藥，完全忽略了「炭」的必需性。因此導致中國火藥的爆炸力低，產生不出所謂「黑火藥」（Blackpowder 或 gunpowder）的「硝6、硫1、炭1」（重量比，約1635年）或「硝7.5、硫1、炭1.5」（重量比，約1781年）配方。而且西方從黑火藥到雷酸汞（Mercury fulminate, $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ ），苦味酸，硝化甘油，硝化纖維素，三硝基甲苯……，不斷進步。所以，發明火藥的中國人後來反要向西方人學習製造火藥的方法了。

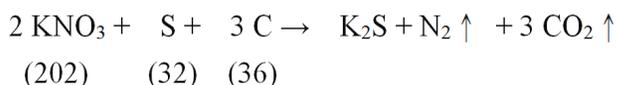
用火藥引發的「煙火」大約始於南宋孝宗時期（公元1163-1189年），在利用火藥於戰爭的火器之後。藉不同金屬化合物燃燒時火焰顏色不同的特性，也就是所謂的「焰色反應」。不同物質的焰色反應也是中國人最早發現的。

我國很早就將金石礦物用於醫藥，但是古時沒有化學分析，一般只憑礦石的外觀、顏色來判斷和區別不同之物。例如《神農本草經》所載「玉石類」藥物中有芒消和消石，現已知前者是水合硫酸鈉，後者是硝酸鉀，藥性

不同，作用亦異，唯憑外形難以區分。唐高宗顯慶四年，（公元 659 年）所頒布世界第一部藥典《新修本草》中就有鑑定硝石的方法，該書卷三所載，「消石」（現稱「硝石」）有註記云：「強燒之，紫青煙起，仍成灰，不停沸如朴消，云是真消石也。」可說是世界上第一個見於記載的「焰色定性反應」。

鞭炮的簡單原理

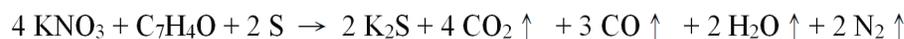
鞭炮由火藥製成。火藥須含引火劑，氧化劑，還原劑，且須反應快，釋放大量反應熱，及產生大量氣體。從重量比「硝 6、硫 1、炭 1」來看，反應式約為：



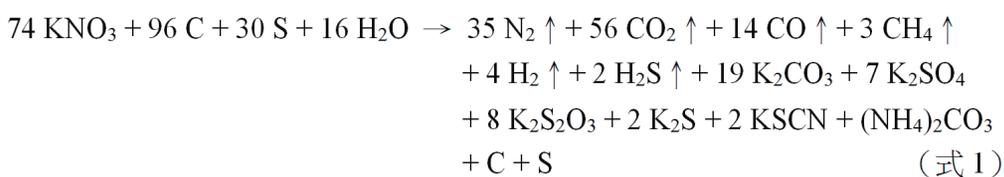
其中硫黃為引火劑，硝酸鉀（硝石）為氧化劑，焦炭為還原劑（燃料）。一般都以硝石 65~75%，焦炭 15~20%和硫黃 10~15%為配方，但理論的最佳重量比例約為 84：8：8，其莫耳比約為硝酸鉀（10）、硫（3）、碳（8）。故反應式為：



燃燒後瞬間釋放大量熱能（約 685 kcal/kg），又產生大量氣體。有人認為實際上常用的「焦炭」並非純「碳」而是 $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}$ ，理論的反應式應為：



也有人認為純焦炭（C）會吸一些水，而發現 75.7%硝酸鉀、11.7%焦炭、9.7%硫磺和 2.9%水的反應式為：



此化學反應在 0.01 秒之內，或更快即完成，因瞬間產生大量氣體而體積急速膨脹，又釋出很多能量使溫度驟升。在鞭炮有局限的空間內（即前引《天工開物》所謂「無隙可容之中」）產生高溫、高壓，造成劇烈的「爆炸」現象，產生巨大爆震波。又由上式知同時產生大量固體顆粒，包括未用盡之焦炭和硫磺。

除硝酸鉀外，其他一些硝酸鹽、氯酸鹽、硫酸鹽和過氯酸鹽等亦可用為氧化劑，其條件是反應快、含氧量高、密度大、高生成熱、安全、及吸濕性小。實用上則還要考慮價格的因素。再者，只有硝酸鉀和焦炭也可引起爆炸，



甚至亦可使用其他還原劑（燃料）如鋁粉，鎂粉或鋁鎂合金（Magnalium, Mg-Al 50/50）等代替一部分或全部焦炭。

有關火藥與下節簡介的煙火原理與應用等，屬於「煙火技術學（pyrotechnics）」之一部分，除民眾生活外，在軍事上也很重要〔註二〕，不贅述。

煙火色彩的簡單原理

五光十色兼有「哨音」效果（whistle effect）的煙火除火藥外，還需要生成彩煙的發煙物，因燃燒而產生不同焰色反應的發色劑與閃光劑，能因特殊燃燒作用而產生哨音的化合物，以及粘合劑（binder）等等。〔註三〕本文限於篇幅，只簡述產生色彩之原因。

金屬單質或其化合物燃燒時氯化，金屬原子或離子的電子受激發升到高能階，再發射能量降至較低的能階（圖一）。其能量變化 $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ 若此能量在可見光區（波長 $\lambda = 380\sim 780$ 奈米，表一），火焰有顏色，即所謂焰色反應。不同金屬產生的火焰呈現不同顏

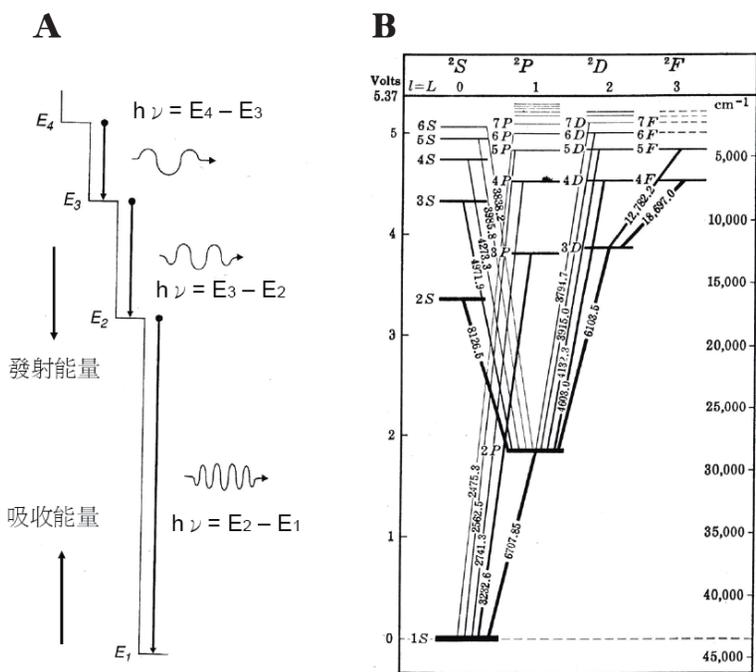
色，產生焰色的強度也不同，因而可以辨別不同的金屬。這即為上述「焰色定性分析」之原理，也是煙火「發色劑」的生色原理。

一般來說，元素週期表左邊的第一族的鹼金屬〔包括鋰（Li）、鈉（Na）、鉀（K）、銣（Rb）、銫（Cs）等〕，

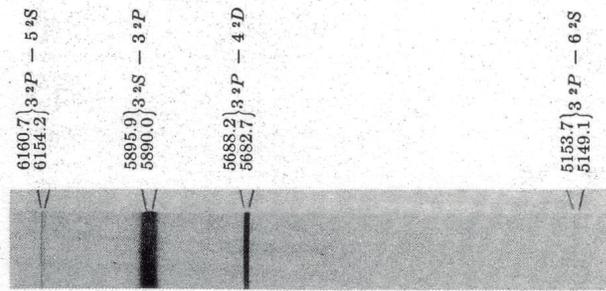
表一：不同波長的可見光顏色

波長 (nm)	發射光色
380~435	紫
435~480	藍
480~490	偏綠之藍
490~500	偏藍之綠
500~560	綠
560~580	偏黃之綠
580~595	黃
595~650	橙
650~780	紅

第二族的鹼土金屬〔鈹（Be）、鎂（Mg）、鈣（Ca）、銣（Sr）、鋇（Ba）等〕，少數過渡金屬〔如銅（Cu）、鐵（Fe）〕等原子，離子或複合離子之外層電子受激後發射之光在可見光區。但如鈉的強發射光都在 589 nm 附近（589.0 和 589.6）（圖二）故為黃色，其他元素之強發射光則常有多條分散在不同色區，而其火焰呈現複合之色。如表二及表三。一般來說：鋰化合物的火焰呈紅色，鈉化合物呈現黃色，鉀、銣、銫化合物呈紫色，鈣化合物呈橙紅色，銣化合物呈洋紅色，鋇化合物則呈綠色，銅與亞銅化合物呈藍色。但必須具有吸濕性小，安定性大對人體危害性小等條件，例如不用 NaCl 與 NaNO₃ 即因其吸濕性大。

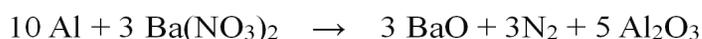


圖一：(A) 電子能階遷移示意圖 (B) 鋰原子電子能階遷移圖。



圖二：鈉原子可見光區發射光譜（部分）。

閃光物 (sparkler) 如「仙女棒」，通常是利用金屬粉末如鋁粉燃燒產生之銀光，或鐵粉與碳粉燃燒產生之金光。例如：



至於「彩煙」一般是在較為緩和的燃燒狀況下，例如：氯酸鉀與乳糖燃燒產生約 500°C 之高溫，安定性大的有機染料一部分不分解而氯化所造成。



若是白色煙和灰色煙，只需簡單有機或無機化合物。例如六氯乙烷 (45.5%)，氧化鋅 (47.5%) 與 7% 鋁粉即可用為白色煙劑。

煙火技術學與永續發展

鞭炮和煙火給人們帶來歡樂，但也會造成大量的噪音和污染。例如前述火藥爆炸產生的固體顆粒，再加上容器碎裂燃燒，都會使空氣中粒狀污染物，其粒徑在 10 微米 (PM10)，甚至在 2.5 微米 (PM2.5) 以上者大量增加。尤其在特別節日，如鹽水鎮元宵夜的「蜂炮」，印度的 Diwali (光之節或稱屠妖節)，美國國慶 (七月四日) 都有此現象。據研究統計，2004 年屠妖節 (共五天) 因放煙火鞭炮，空氣中鋇離子 (Ba^{2+}) 較平日增加了 1000 倍以上，2007 年有篇報告指出 2004~2006 年，美國國慶日施放煙火 14 小時後，奧克拉荷馬州幾處水源水中過氯酸根離子 (ClO_4^-) 的含量從每公升 0.043 微克增到每升 44.2 微克！台灣的鹽水蜂炮造成的空氣污染，筆者未見相關報導，但因鞭炮或火花傷人的事件，年年都發生！為了環境保護，永續發展，這都是應該改革之處。

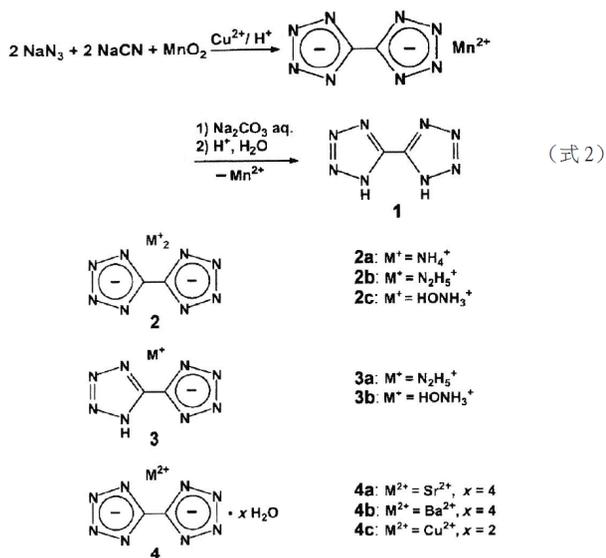
近年來隨著永續發展的推展，煙火技術學包括鞭炮和煙火，也經由永續化學方法有所改進〔註四〕。其中一大成就即為發展了使用含多個氮的「高能含」有機化合物。例如 5,5'-雙四唑 (5,5'-bistetrazole) (1) 及其鋰、鈉、鉀等之鹽 (2-4)，

表二：一些原子及複合離子之強發射光譜線

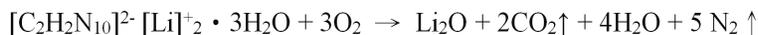
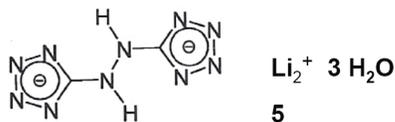
元素	物種	發射光波長 (nm)	呈色
鋰	Li	670.8, 610.4	紅 (最強)
		497.2	偏藍之綠
		460.3	藍
		427.3	紫
		413.2	紫
銅	CuCl^+	462~420	紫-藍
		510~550	綠
鋇	Sr	460.7	藍
	SrCl^+	675.6, 674.5, 662.0, 661.4	紅
		648.5, 636.2, 623.9	橙
		400.9, 396.1, 393.7	紫
	SrOH^+	646.0, 605.0, 682.0, 667.5, 659.0	橙 紅
鋇	Ba	660	紅
		553.5	綠
	BaCl^+	649	紅
		532.1, 524.1, 516.2, 513.8, 507	綠
		512	綠
	BaOH^+	487	偏綠之藍
BaO	629, 622, 617, 610, 604	橙	

表三：一些常用發色物之焰色

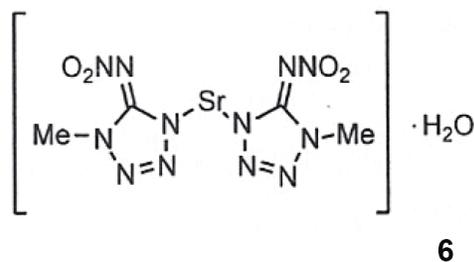
燃燒所呈色	化合物
紅	鋰鹽，鋇鹽—— Li_2CO_3 (紅色)， SrCO_3 (亮紅色)
橙	鈣鹽—— CaCl_2 ， $\text{CaSO}_4 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ ($x = 0, 2, 3, 5$)
金	焦炭，油燈之煙 (鐵與碳)，鐵粉與碳粉
黃	鈉化合物
白	白熱金屬如鎂，鋁等
綠	含鋇與氯之化合物—— BaCl_2 (亮綠色)
藍	含銅與氯之化合物—— Cu_2Cl_2 (藍綠色)
紫	混合銅化合物與鋇化合物
銀	燃燒鎂、鋁、或鈦之粉末或小薄片



以硝酸鉍或二硝醯鉍 (ammonium dinitramide $\text{N}_3\text{O}_4\text{NH}_4^+$) 為氧化劑燃燒時，幾乎無煙且化合物本身極為安定。其 5,5'-二胛衍生物之鹽 (5,5'-hydrazinebistetrazolate salt) 如鋰鹽 (5) 亦然。約在 0.001 秒內爆燃產生紅色火焰〔註五〕。



2012 年 Klapötke 等又報告四唑衍生物與銦離子螯合產物 (6)，不需過氯酸根離子，燃燒也能發出亮紅色煙火〔註六〕。



為避免鉍離子和過氯酸根離子的汙染，近兩年也有一些研究成果。例如其一是用碳化

硼 (boron carbide, B_4C)，硝酸鉀和環氧樹脂製成發射 559-562 nm 綠光的煙火〔註七〕；另一是使用過碘酸鹽，如過碘酸鈉 (NaIO_4) 取代軍事與民生常用含鉍離子和過氯酸根離子 (不一定是過氯酸鉍) 之鹽〔註八〕。

由上述各例再次說明，不斷研究改進與創新實乃永續發展之正途。今年 2013 元旦伊始，台北 101 大樓施放的煙火，雖有人認為不夠刺激，但是色澤優雅，煙少汙染低，是一正確選擇，也是一進步的景象。

註一：宋朝初年李昉所撰《太平廣記》(卷 16) 記此故事出於唐人李復言 (公元 775-833 年) 之《續玄怪錄》。

註二：Conkling and Mocella, *Chemistry of Pyrotechnics*, 2nd Edition, **2011**, CRC Press.

註三：Russell, *The Chemistry of Fireworks*, 2nd Edition, **2009**, RSC.

註四：Steinhauser and Klapötke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 3330-3347.

註五：Ebespächer, Klapötke and Sabate, *New J. Chem.*, **2009**, *33*, 517-527.

註六：Sabatini, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 628-631.

註七：Sabatini, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 4624-4626.

註八：Moretti, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6981-6983.

劉廣定

台灣大學化學系名譽教授