

О КАНДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФОСФОРОВ В ПЛАМЕНАХ ОКИСИ УГЛЕРОДА И МЕТАНА

О. Г. БРИК

(Представлена научным семинаром лаборатории диэлектриков и полупроводников)

Гейдон [1, 2] отмечает, что кандолюминесценция, т. е. свечение некоторых твердых тел, внесенных в пламя, характерна для водородного и водородосодержащих пламен.

Соколов и Горбань [3, 4] наблюдали кандолюминесценцию фосфоров в пламени светильного газа и предложили поверхностно-рекомбинационный механизм данного явления [5]. Согласно этому механизму кандолюминесценция возникает в результате рекомбинации свободных атомов и радикалов, возникающих в процессе горения [6], на поверхности фосфора. Энергия, выделяющаяся при рекомбинации, расходуется на возбуждение фосфора.

В работе [7] предположено, что основным радикалом в пламени светильного газа, вызывающим кандолюминесценцию фосфоров, являются свободные атомы водорода.

Так как в состав светильного газа, кроме водорода (51%), входят другие компоненты, в том числе метан (30%) и окись углерода (8%), то представляется интересным вопрос о возможности кандолюминесценции в пламенах этих компонент. В данной работе эта возможность была изучена по отношению к пламенам метана и окиси углерода (при горении в воздухе). Другие составляющие светильного газа (C_2H_2 , C_2H_4 и др.) входят в незначительных количествах и решающего влияния на кандолюминесценцию оказать не могут.

Методика эксперимента

Люминесценция наблюдалась в пламени бунзеновской горелки диаметром 10 мм. Фосфор наносился во взвеси на охлаждаемую поверхность. Концентрацию горючих компонент светильного газа определяли при помощи хроматографа ХТ-2М. В качестве метана использовался природный газ шебелинского месторождения следующего состава:

CH_4 —93,2%, тяжелые углеводороды—6,3%, CO_2 —0,1%, N_2 —0,4%.

Окись углерода получалась по реакции $CO_2 + C \rightarrow 2CO$, примесь водорода составила 6—8%. (Известно [1, 9], что чистая окись углерода без добавок иницирующих примесей воды или водорода плохо воспламеняется).

Температура пламени и поверхности соприкосновения фосфора с пламенем измерялась хромель-алюмелиевой термопарой диаметром 0,2 мм. Температура фосфора в пламени составляла 60—70°C.

Для измерения интегральной интенсивности излучения применялся фотоумножитель ФЭУ-19М и микроамперметр М-95. Для исследования спектрального состава поток излучения пропускаться через монохроматор УМ-2 и спектрограф ИСП-51 с постоянной щелью на выходе с последующей подачей сигнала на ФЭУ-19 М, проградуированный по спектральной чувствительности (рис. 1).

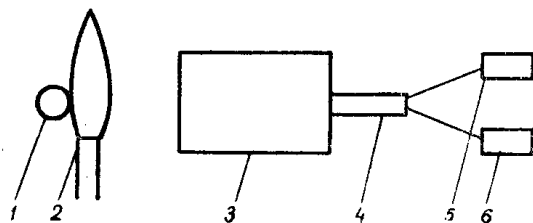


Рис. 1. Блок-схема установки.
1—цилиндр с фосфором, 2—горелка,
3—ИСП-51, 4—ФЭУ-19М, 5—блок
питания ФЭУ, 6—М-95.

Для исследований использовались промышленные фосфоры: ФК-102, К-35.

Результаты эксперимента

В пламени метана и окиси углерода обнаружена кандолюминесценция фосфоров. Установлено, что спектр излучения фосфоров в этих пламенах совпадает со спектрами в пламени светильного газа и фотолюминесценции (рис. 2).

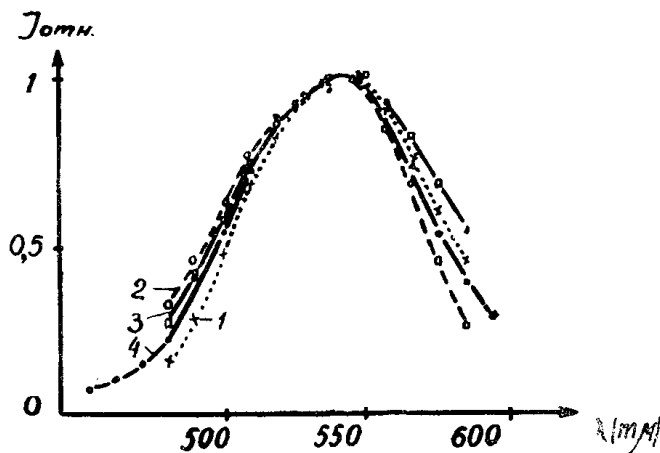


Рис. 2. Спектр кандолюминесценции фосфора К-35 в пламени:
1— светильного газа, 2— метана, 3— окиси углерода, 4— при
фотовозбуждении.

Интегральная интенсивность кандолюминесценции в метановоздушном пламени немногим меньше интенсивности в пламени светильного газа. В пламени же окиси углерода интегральная интенсивность значительно меньше, чем в пламени светильного газа.

Обсуждение результатов

Согласно теории цепных процессов горения [6], в пламени водорода имеется значительная концентрация свободных атомов Н и О и радикалов ОН, причем отношение их концентраций выражается так [8]:

$$(H) : (OH) : (O) = 7500 : 50 : 1.$$

Механизм горения метана [9] и окиси углерода [10] также предполагает наличие этих же атомов и радикалов. Для пламени CO [11]: $(\text{H}) : (\text{OH}) : (\text{O}) = 25 : 20 : 1$.

По измерениям Фенимора и Джонса [12] при 1345°K концентрация свободных атомов водорода в метановоздушном пламени при $p=1$ атм— $44 \cdot 10^7$ моль/л а в водородовоздушном— $19 \cdot 10^7$ моль/л, а отношение (H) действ./ (H) равновесн. при тех же условиях соответственно равно 1600 и 720. Концентрация же атомов O и радикалов OH значительно меньше [13].

Наличие в этих пламенах значительной концентрации свободных атомов водорода указывает на то, что внесенный в эти пламена фосфор кандолюминесцирует за счет рекомбинации на его поверхности водородных атомов. Интенсивность кандолюминесценции должна быть функцией от концентрации свободных атомов водорода, о чем свидетельствует наблюдающееся различие интенсивности фосфора в пламени метана и окиси углерода.

Совпадение спектров кандолюминесценции фосфоров в пламени светильного газа и в пламенах его компонент говорит о единой природе наблюдаемого в этих случаях свечения.

Результаты эксперимента, а также приведенные данные об относительной концентрации атомарного водорода в пламенах метана и окиси углерода говорят за то, что в этих пламенах, а следовательно, и в пламени светильного газа ответственными за кандолюминесценцию являются в основном свободные атомы водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Гейдон. Спектроскопия и теория горения, ИИЛ, 1950.
2. А. Гейдон. Спектроскопия пламени, ИИЛ, 1959.
3. В. А. Соколов, А. Н. Горбань. Изв. АН СССР, сер. физ. **25**, 424, 1961.
4. В. А. Соколов, А. Н. Горбань. Изв. АН СССР, сер. физ. **26**, 514, 1962.
5. А. Н. Горбань, В. А. Соколов. Опт. и спектр., **7**, 815, 1959.
6. Н. Н. Семенов. Цепные реакции, ОНТИ, 1934.
7. О. Г. Брик. Известия ТПИ. **138**, 265, 1965.
8. В. Н. Кондратьев. Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. Изд. АН СССР, М., 1944.
9. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах, ИИЛ, 1948.
10. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. В. Налбандян. Кинетика и катализ, **2**, 340, 1961.
11. Е. И. Кондратьева, В. Н. Кондратьев. ЖФХ, **21**, 769, 1947.
12. С. Fenimore, G. Jones, J. Phys. Chem., **62**, 693, 1958.
13. С. Fenimore, G. Jones, J. Phys. Chem., **62**, 178, 1958.