

УДК 53.06

## Определение примеси кислорода во фторе

А. П. Бабичев, В. Д. Брайко, Н. М. Горшунов, Ю. А. Муромкин, В. Г. Пашковский

*Для выполнения одного из требований фторной химии — контроля за содержанием кислорода во фторе — применен газоанализатор фабричного производства, в котором в целях измерения концентрации кислорода используется физический эффект — изменение теплопроводности парамагнитного газа в магнитном поле (эффект Зенфтлебена). Описаны результаты применения прибора.*

PACS: 51.20.+d, 51.60.+a

*Ключевые слова:* газоанализатор, парамагнитные газы, теплопроводность, магнитное поле.

### Введение

В некоторых химических реакциях, проводимых с атомарным фтором [1], следует исключить высокую примесь кислорода. Для предварительного контроля над содержанием кислорода в используемом фторе был применен магнитотепловой газоанализатор ГМ6АМ-2 производства ОАО «ПО "Электрохимический завод"» (г. Зеленогорск Красноярского края России). В статье описаны результаты применения прибора, видимо, впервые использованного для столь экстремальных условий измерения, а именно, измерения содержания кислорода в среде атомарного фтора.

### Принцип действия прибора и его разработчики

Работа газоанализатора ГМ6АМ-2 основана на физическом явлении — изменении теплопроводности газа парамагнитных молекул при воздействии магнитного поля (эффект Зенфтлебена [2]). Эффект максимален в направлении, поперечном к полю.

Молекулярный кислород, как известно, парамагнитен. Магнитный момент парамагнитных молекул имеет квантовую природу. Он связан с некомпенсированными спиновыми и орбитальными

моментами электронной оболочки. У молекулярного кислорода в основном состоянии два неспаренных электрона. Изменение теплопроводности обусловлено прецессией магнитных моментов несферических парамагнитных молекул в магнитном поле. В кислороде в поле с индукцией  $B = 0,25$  Тл при давлении  $p = 80$  Торр относительное изменение коэффициента теплопроводности  $\Delta\lambda/\lambda \sim 1\%$  [2]. В указанном поле имеет место насыщение зависимости  $\lambda = f(B)$ . Очевидно, что примесь кислорода можно измерять таким образом только в непарамагнитных газах.

Первые макеты прибора были изготовлены в Институте атомной энергии в отделе, руководимом акад. И. К. Кикоиным. Ныне это — Институт молекулярной физики (ИМФ) в структуре НИЦ "Курчатовский институт". В числе разработчиков прибора был Л. Л. Горелик, ранее изучавший явления переноса в газе молекул с вращательными степенями свободы в магнитном поле [3, 4].

В сотрудничестве с представителями промышленности прибор был внедрен в производство. Заводские конструкторы в дальнейшем усовершенствовали прибор. Л. Л. Горелик с коллегами периодически предлагал иные варианты прибора, в основном, в целях применения его для контроля герметичности вакуумных объемов (например, [5]). Теорию эффекта Зенфтлебена создали Каган и Максимов [6], которые в то время тоже являлись сотрудниками ИМФ.

### Экспериментальный стенд

Газоанализатор состоит из датчика теплопроводности газовой смеси с чувствительным элементом, помещенным в соленоид, и вторичного блока, где расположены источники питания датчика, усилители сигнала и милливольтметр — индикатор выходного сигнала газоанализатора. В датчике газоанализатора чувствительным элементом является нагреваемая переменным током платиновая нить. Регистрируется изменение ее электрического

Бабичев Анатолий Петрович, начальник лаборатории.

Брайко Владимир Дмитриевич, ведущий технолог.

Горшунов Николай Михайлович, старший научный сотрудник.

Муромкин Юрий Александрович, ведущий научный сотрудник.

Пашковский Василий Григорьевич, старший научный сотрудник.

Институт молекулярной физики НИЦ "Курчатовский институт".

Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1.

Тел. +7 (499) 196-77-28. E-mail: ymuromkin@imp.kiae.ru

Статья поступила в редакцию 16 августа 2011 г.

© Бабичев А. П., Брайко В. Д., Горшунов Н. М., Муромкин Ю. А., Пашковский В. Г., 2012

сопротивления при включении продольного магнитного поля, причем температура нити зависит от теплопроводности окружающего газа.

Датчик включался в разрыв одной из магистралей вакуумного стенда с помощью медных трубок с внутренним диаметром 4 мм и длиной около 1,5 м. Магистрали стенда изготавливались из алюминиевых трубок с внутренним диаметром 8 мм. В качестве запорных и регулирующих элементов применялись сильфонные вентили. Для изготовления вакуумных уплотнений в основном использовался фторопласт. Выход стенда был оснащен известковым химическим поглотителем фтора (ХПИ).

Давление измерялось с помощью датчиков, имеющих чувствительный элемент в виде гофрированной мембраны (имелся набор датчиков для диапазонов давления 0—10, 0—50, 0—300 Торр). Для измерения перепада давления  $\Delta p$  в проточном режиме непосредственно на датчике использовался дифференциальный манометр с диапазоном 0—10 Торр. Стенд предварительно откачивался форвакуумными насосами до давления  $p = (3—5) \times 10^{-2}$  Торр.

Схема газоанализатора показана на рис. 1. Анализируемая газовая смесь заполняет или прокачивается через герметичный объем 1, в котором протянута платиновая нить 2. Этот объем находится внутри соленоида 3. Платиновая нить и сопротивление  $R$  образуют делитель напряжения, на который подается переменное напряжение. Соленоид питается от источника пульсирующего тока (частота — доли Гц). Сигнал с делителя напряжения подается в измерительный прибор 4, в котором происходит его усиление и синхронное детектирование. Индикатором выходного сигнала служит милливольтметр. Запись сигналов газоанализатора осуществлялась с помощью лабораторного компенсационного самопишущего прибора ЛКС4-003 (сопротивление нагрузки — 910 Ом) либо на осциллографе Tektronix TDS 224. Запись производилась после часового прогрева газоанализатора.

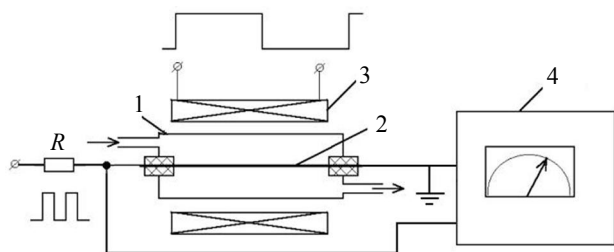


Рис. 1. Схема газоанализатора

#### Калибровка газоанализатора на смесях аргон—воздух

Первоначально чувствительность прибора была измерена при использовании смесей аргона с воздухом. Количество кислорода в воздухе принима-

лось равным 21 %. Градуировочные смеси готовились за несколько суток до измерений на отдельном стенде в емкостях объемом около 2 л, изготовленных из нержавеющей стали, при общем давлении 1,5—2,0 атм. Перед измерениями все магистрали стенда, включая датчик газоанализатора, в течение нескольких минут промывались аргоном при давлении 15—30 Торр.

В основном, измерения проводились без протока газа. Стенд и подключенный к нему датчик прибора ГМ6АМ-2 наполнялись градуировочной газовой смесью до выбранного давления ( $p = 5—15$  Торр). В указанном интервале показания прибора зависят от давления исследуемой смеси газов. Выходной сигнал уменьшается с ростом давления. Результаты измерений в проточном режиме при перепаде давления на датчике  $\Delta p = 1$  Торр в пределах 20 % совпадали с соответствующими результатами, полученными без протока газа.

Зависимость сигнала анализатора от концентрации кислорода линейна вплоть до концентрации 0,01 % (рис. 2). Нижний предел для регистрации примеси кислорода в аргоне составлял  $\approx 0,004$  %. При меньших концентрациях кислорода точность измерений становилась недостаточной из-за дрейфа нуля прибора.

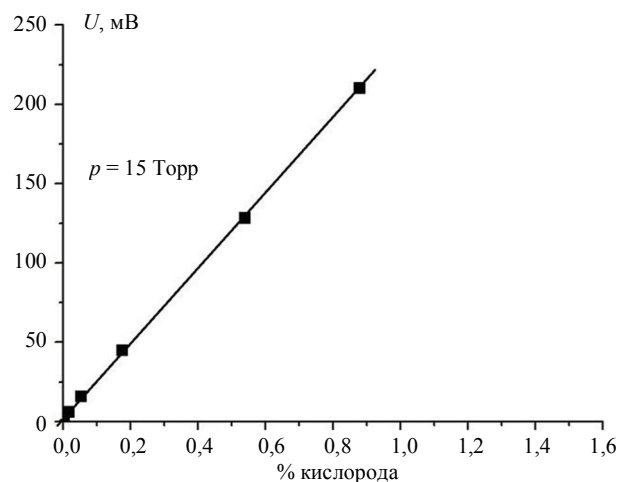


Рис. 2. Калибровка: зависимость сигнала анализатора от концентрации кислорода

#### Калибровка газоанализатора на смесях фтор—воздух

В связи с тем, что фтор является одним из наиболее химически активных веществ, была необходима предварительная антикоррозионная пассивация внутренних поверхностей магистралей стенда. Для этого перед градуировкой газоанализатора проводилась обработка магистралей стенда фтором при давлении 30—40 Торр. Процесс пассивации контролировался путем измерения содержания кислорода во фторе с помощью газоанализатора. При достижении стабильных показаний га-

зоанализатора процесс пассивации считался законченным. Во всех экспериментах использовался фтор из одной и той же емкости, содержащийся в ней при давлении около 0,7 атм. Градуировочные смеси фтора с воздухом готовились в емкостях из нержавеющей стали на отдельном стенде при общем давлении около 500 Торр. Затем эти смеси напускались в газовый стенд с подключенным к нему датчиком газоанализатора до давления 5—15 Торр.

### Результаты измерений

Результаты измерений представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что сигнал анализатора также линейно зависит от концентрации кислорода. Было обнаружено, что фтор в этой емкости имеет примесь кислорода. Его объемная концентрация, определенная в предположении линейной зависимости показаний анализатора от концентрации кислорода, оказалась  $\approx 0,5\%$ . Зависимость показаний анализатора от давления смеси фтора с воздухом аналогична зависимости для смеси аргона с воздухом.

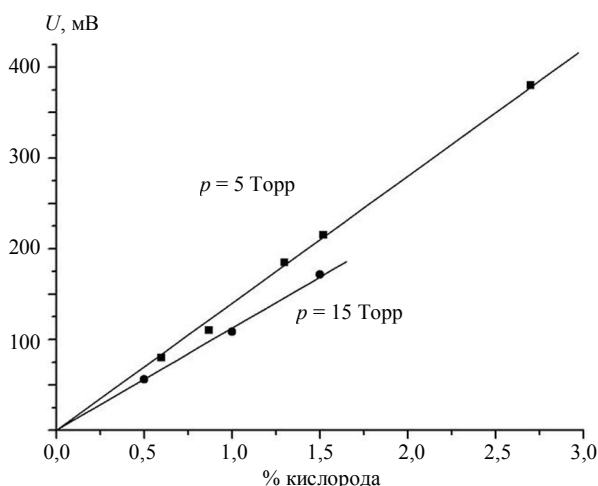


Рис. 3. Результаты измерений: зависимость сигнала анализатора от концентрации кислорода во фторе

### Заключение

На основании полученных данных можно сделать вывод, что магнитотепловой газоанализатор ГМ6АМ-2 можно использовать для измерения концентрации кислорода во фторе. Прибор был применен при концентрации кислорода  $\geq 0,5\%$ . Это связано с наличием примеси кислорода в имевшемся в лаборатории фторе. При этом запас чувствительности прибора оказался таков, что можно рассчитывать на определение примеси кислорода и с концентрацией, величина которой на порядок меньше использованной в опытах. Действительно, в предварительных калибровочных экспериментах со смесями аргон—воздух нижний предел относительной концентрации кислорода составлял  $\sim 0,004\%$ .

Данная работа выполнена по инициативе начальника Отдела изотопной химии ИМФ В. Н. Прусакова.

### Литература

1. Легасов В. А., Смирнов Б. М., Чайванов Б. Б. Интенсивные химические процессы с участием атомов // Химия плазмы. — М.: Энергоиздат, 1982.
2. Senfleben. H. // Physik. Zeitschr. 1930. V. XXXI. P. 961.
3. Горелик Л. Л., Николаевский В. Г., Сеницын В. В. // Письма в ЖЭТФ. 1966. Т. 4. № 11. С. 456.
4. Горелик Л. Л., Сеницын В. В. // Там же. 1968. Т. 7. № 2. С. 45.
5. Горелик Л. Л., Морозов А. Г. Прибор для вакуумных испытаний. Пат. 2031385 РФ. 1995.
6. Каган Ю., Максимов Л. // ЖЭТФ. 1961. Т. 41. № 3 (9). С. 842.

## Determination of oxygen admixture in fluorine

A. P. Babichev, V. D. Brayko, N. M. Gorshunov, Yu. A. Muromkin, V. G. Pashkovsky  
 Institute of Molecular Physics, NRC Kurchatov Institute  
 1 Academician Kurchatov sq., Moscow, 123182, Russia  
 E-mail: ymuromkin@imp.kiae.ru

*To fulfill one of requirements of fluorine chemistry — monitoring an oxygen concentration in fluorine — a commercial oxygen content analyzer was used. The oxygen sensor is based on dependence of paramagnetic gas thermal conductivity on magnetic field (Senfleben effect). The paper describes calibration of the device.*

PACS: 51.20.+d, 51.60.+a

Keywords: oxygen content analyzer, paramagnetic gas, heat conductivity, magnetic field.

Bibliography — 6 references.

Received August 16, 2011