



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№

1387072

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР,  
Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий  
выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:  
"Способ измерения парциального давления кислорода"

Автор (авторы): Сорокин Игорь Дмитриевич, Вовк Олег  
Михайлович, Рудный Евгений Борисович и Сидоров Лев  
Николаевич

Заявитель: МГУ ИМ. М. В. ЛОМОНОСОВА

Заявка № 4097163

Приоритет изобретения 26 мая 1986 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре  
изобретений СССР

8 декабря 1987 г.

Действие авторского свидетельства распро-  
страняется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1387072 A1

(50) 4 H 01 J 49/26, G 01 N 27/62

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ Н А ВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4097163/24-21

(22) 26.05.86

(46) 07.04.88. Бюл. № 13

(71) МГУ им. М.В. Ломоносова

(72) И. Д. Сорокин, О. М. Вовк,  
Е. Б. Рудный и Л. Н. Сидоров

(53) 621.384(088.8)

(56) Чуфалов Г. И., Мень А. И.,  
Балакирев В. Ф., Журавлева М. Г.,  
Щепеткин А. А. Термодинамика процес-  
сов восстановления окислов метал-  
лов. - М., Металлургия, 1970.

Sidorov L. N., Sorokin T. D.,  
Nikitin M. I., Skokan E. V.,  
Effusion Method for Determination  
of the Electron Affinity and Heat  
of Formation of Negative Ions. -  
Int. J. Mass-spectrom Ion Phys,  
1981, v. 39, p. 311-325.

Piacente V., J. Matousek. Mass-  
spectrometric determination of  
sodium partial pressures over the  
system  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ . Silikaty XVII,  
1973, № 4, p. 269-279.

(54) СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРЦИАЛЬНОГО  
ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

(57) Изобретение может быть исполь-  
зовано при определении парциальных  
давлений кислорода в высокотемпера-  
турных процессах, в частности МГД-  
генераторах, химии плазмы, при плав-  
лении металлов. Способ измерения пар-  
циального давления кислорода состоит  
в следующем. В исследуемую систему  
вводят добавку веществ, дающих в  
насыщенном паре системы отрицательные  
кислородсодержащие ионы, нагревают  
исследуемую систему в эфузионной  
камере, измеряют ионы на масс-спек-  
трометре и рассчитывают парциальное  
давление кислорода по ионно-молеку-  
лярному равновесию. Вещества, дающие  
отрицательные кислородсодержащие ио-  
ны:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{SO}_4^-, \text{SO}_3^-, \text{SO}_4^-)$ ,  
 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4(\text{CrO}_4^-, \text{CrO}_4^-)$ ,  
 $\text{NaPO}_3(\text{PO}_4^-, \text{PO}_3^-)$ . Способ высокочув-  
ствителен (до  $10^{-11}$  атм) и не требует  
определения константы чувствитель-  
ности аппаратуры. 2 табл.

Изобретение относится к измерению парциального давления газов в смесях, конкретно к измерению парциального давления кислорода в насыщенных парах сложного состава, и может быть использовано при определении парциальных давлений кислорода в высокотемпературных процессах, в частности МГД-генераторах, химии плазмы, при плавлении металлов, а также в аналитических целях.

Целью изобретения является повышение чувствительности.

Способ заключается в том, что в исследуемую систему вводят добавку веществ, дающих в насыщенном паре системы отрицательные кислородсодержащие ионы, нагревают исследуемую систему в эффильтационной камере, измеряют ионы на масс-спектрометре и проводят расчет парциального давления кислорода по ионно-молекулярному равновесию.

Вещества, дающие отрицательные кислородсодержащие ионы:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{SO}_2^-, \text{SO}_3^-, \text{SO}_4^-)$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4(\text{CrO}_3^-, \text{CrO}_4^-)$ ,  $\text{NaPO}_3(\text{PO}_2^-, \text{PO}_3^-)$ .

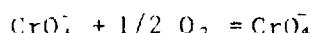
Пример. В систему  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  (50 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$ ), не дающую в насыщенном паре отрицательных кислородсодержащих ионов, вводят добавку хромата калия. Проводят два опыта с разным количеством добавки: в первом эксперименте на 150 мг  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  взято 10 мг  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , что составляет 2,05 мол.%, во втором случае на 130 мг  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  ~ 1,5 мг  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , что составляет 0,36 мол.%. Вещества тщательно перетирают в агатовой ступке, смесь помещают в эффильтационную камеру, нагревают до 1200–1344 К.

В насыщенном паре появляются ионы  $\text{CrO}_3^-, \text{CrO}_4^-$ , которые регистрируют масс-спектрометром. Через отношение зарегистрированных ионных токов рассчитывают отношения давления ионов

$$\frac{P(\text{CrO}_3^-)}{P(\text{CrO}_4^-)} = \frac{I(\text{CrO}_3^-)}{I(\text{CrO}_4^-)} \cdot \frac{M(\text{CrO}_3^-)}{M(\text{CrO}_4^-)},$$

где  $P$  – парциальное давление ионов;  $I$  – измеряемый ионный ток;  $M$  – молекулярный вес ионов.

По ионно-молекулярному равновесию



рассчитывают парциальное давление кислорода

$$P(\text{O}_2) = \left[ \frac{P(\text{CrO}_4^-)}{P(\text{CrO}_3^-)} \cdot \frac{1}{K_p} \right]^2 = \\ = \left[ \frac{I(\text{CrO}_4^-)}{I(\text{CrO}_3^-)} \cdot \frac{M(\text{CrO}_4^-)}{M(\text{CrO}_3^-)} \cdot \frac{1}{K_p} \right]^2.$$

Константа равновесия ( $K_p$ ) рассчитывается из термодинамических данных участников равновесия по известным формулам или измеряется в опытах с известным парциальным давлением кислорода.

Верхний предел количества добавки определяется ее влиянием на активность компонентов системы и составляет 4 мол.%. Нижний предел определяется чувствительностью аппаратуры и составляет около 0,1 мол.%.

Парциальное давление кислорода в системе  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  (50 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) представлено в табл. 1.

В табл. 2 приведены примеры веществ, которые могут быть использованы в качестве добавки для определения парциального давления кислорода. В последней колонке рассчитано минимальное парциальное давление кислорода  $P_{\min}$ , которое может быть измерено предлагаемым способом.

Максимальное парциальное давление, которое может быть определено предлагаемым способом, определяется кнудсеновским пределом испарения и равно  $10^{-4}$  атм. Таким образом, предлагаемый способ измерения парциального давления кислорода по сравнению с известным позволяет значительно увеличить чувствительность измеряемых парциальных давлений кислорода (до  $10^{-11}$  атм), а также исключить вклад давления остаточных газов в измеряемые величины и не требует определения константы чувствительности аппарата.

#### Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ измерения парциального давления кислорода в насыщенных парах сложного состава эффильтационным методом, включающим нагревание исследуемой системы в эффильтационной камере, масс-спектрометрическое измерение ионных токов компонентов пара с последующим расчетом парциального давления кислорода, отличающийся тем, что, с целью повышения чувствительности, в исследуемую сист-

тему вводят добавку веществ, дающих при нагревании в насыщенном паре системы отрицательные кислородсодержащие

ионы, измеряют их и проводят расчет парциального давления кислорода по ионно-молекулярному равновесию.

Т а б л и ц а 1

Количе- ство $K_2CrO_4$ , мол. %	Темпе- ратура, К	$ln\left[\frac{I(CrO_3^-)}{I(CrO_4^-)}\right]$	$-lnP(O_2)$	$P(O_2)x$ $\times 10^6$ , ат
2,05	1200	8,54	18,73	0,73
	1255	7,96	16,57	6,73
	1344	7,51	14,22	67
0,36	1200	8,6	18,88	0,63
	1255	8,01	16,67	5,7
	1344	7,55	14,30	61

Т а б л и ц а 2

Вещество	Ионы в на- сыщенном паре	Формула для парциального давления кис- лорода	Темпера- турный интервал, К	$P_{min}$ , атм
$Me_2SO_4$	$SO_2^-$ , $SO_3^-$	$P(O_2) = \left[ \frac{P(SO_2^-)}{P(SO_4^-)} \frac{1}{K_p} \right]^2$	1200-1400	$4 \cdot 10^{-17}$
$Me_2SO_4$	$SO_3^-$ , $SO_4^-$	$P(P_2) = \left[ \frac{P(SO_4^-)}{P(SO_3^-)} \frac{1}{K_p} \right]^2$	1300-1500	$2 \cdot 10^{-16}$
$MePO_3$	$PO_2^-$ , $PO_3^-$	$P(O_2) = \left[ \frac{P(PO_3^-)}{P(PO_2^-)} \frac{1}{K_p} \right]^2$	1200-1300	$1 \cdot 10^{-17}$
$Me_2CrO_4$	$CrO_3^-$ , $CrO_4^-$	$P(O_2) = \left[ \frac{P(RrO_4^-)}{P(CrO_3^-)} \frac{1}{K_p} \right]^2$	1200-1500	$1 \cdot 10^{-16}$

П р и м е ч а н и е. Me - Na, K, Pb, Cs.

1387072

Составитель В. Кащеев  
Редактор А. Шандор Техред А. Кравчук Корректор М. Максимишинец

Заказ 1498/51

Тираж 746

Подписьное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
по делам изобретений и открытий  
113035, Москва, №-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4

# ОТМЕТКА О ВЫПЛАТЕ ВОЗНАГРАЖДЕНИЯ

№ п/п.	Наименование предприятия, организаций, объединения, министерства, ведомства, выплативших вознаграждение	Период, за который выпла- чивается вознаграждение	Общая сумма вознаг- раждения за изобретение	Сумма вознаграждения, начисленная автору (ф., и., о.)*	Подпись уполномоченного лица и дата	
					5	6
1	Изобретение № 21672 от 6 сен. 88г	200/руб.	200/руб.	Рудин С.Б. 50/руб.	С.Рудин	19.09.882
2						
3						
4						
5						
6						

\* ) Сумма единовременного поощрительного вознаграждения, выплаченная автору, подлежит удержанию при выплате вознаграждения за использование изобретения.