

УДК 541.118

РУДНЫЙ Е. Б., ВОВК О. М., КАППЕ Э. Л. Р.,  
КАИБИЧЕВА Е. А., СИДОРОВ Л. Н.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ ДАВЛЕНИЙ КИСЛОРОДА  
В ПАРЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ  
ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАВНОВЕСИЙ**

В работе предложено использовать ионно-молекулярные равновесия для определения давления кислорода в паре высокомолекулярных систем. Метод опробован при определении давления диссоциации оксида никеля. Необходимые ионно-молекулярные равновесия генерировались при добавлении к системе Ni-NiO небольшого количества легкоионизирующегося метафосфата натрия. Полученные давления кислорода в интервале температур 1300—1473 К хорошо согласуются с литературными значениями. Обсуждены погрешность и диапазон метода ионно-молекулярных равновесий ( $10^{-12}$ —10 Па). Проведено сравнение с другими методами определения давления кислорода.

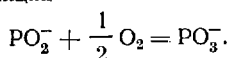
Характер взаимодействия металлических и шлаковых расплавов во многих случаях сильно зависит от равновесного давления кислорода. Например, в работе [1] показано, что сорбционная емкость шлаков существенно изменяется при вариации равновесного давления кислорода от  $10^{-16}$  до  $10^4$  Па. Измерение равновесных давлений кислорода в этих условиях традиционными методами трудноосуществимо, и в настоящей работе предложена новая методика, основанная на использовании ионно-молекулярных равновесий в парах высокотемпературных систем.

Метод ионно-молекулярных равновесий [2, 3] заключается в измерении токов ионов, эмитирующихся с поверхности веществ, нагретых до высоких температур (термическая ионизация). Аппаратурно метод ионно-молекулярных равновесий является развитием высокотемпературной масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом и требует сравнительно небольшой переделки уже имеющихся ионных источников. При проведении эксперимента ионы находятся в равновесии с нейтральными компонентами пара и конденсированной фазой, что позволяет при расчете равновесного давления кислорода применять общеизвестные термодинамические соотношения.

Рассмотрим определение равновесного давления кислорода на следующем примере. Пусть в насыщенном паре изучаемой системы находятся ионы  $PO_2^-$  и  $PO_3^-$  в равновесии с нейтральными компонентами пара. Тогда можно записать

$$p(O_2) = \left[ \frac{p(PO_3^-)}{p(PO_2^-)} \frac{1}{K_2} \right]^2, \tag{1}$$

где  $K_2$  — константа равновесия реакции



Отношение парциальных давлений ионов определяется из экспериментально измеряемого отношения ионных токов в парах исследуемой системы [2, 3]

$$\frac{p(PO_3^-)}{p(PO_2^-)} = \frac{I(PO_3^-)}{I(PO_2^-)} \frac{M(PO_3^-)}{M(PO_2^-)}, \tag{2}$$

где  $p$  — парциальное давление;  $I$  — ионный ток, измеренный электронным умножителем;  $M$  — масса иона. Константа равновесия  $K_2$  рассчитывается из термодинамических характеристик ионов  $PO_2^-$  и  $PO_3^-$ , полученных ранее [4].

Парциальное давление кислорода уже определяли методом ионно-молекулярных равновесий [4, 5]. Однако круг исследуемых систем был ограничен теми, в парах которых изначально присутствовали отрицательные ионы. В настоящей работе применение метода ионно-молекулярных равновесий распространено на произвольные системы, для чего предложено генерировать необходимые ионы путем введения малых количеств легкоионизирующихся добавок (кислородсодержащие соли щелочных металлов) в исследуемую систему. Методика опробована на определении парциального давления кислорода в насыщенном паре системы Ni-NiO (давление диссоциации оксида никеля).

Методика и результаты исследований. Работа проведена на масс-спектрометре МХ-1303 (60°, 200 мм), переоборудованном для изучения ионно-молекулярных равновесий [2, 3]. Отметим, что в использованном ионном источнике отсутствовала электрон-

Логарифм отношения ионных токов  $PO_3^-$  и  $PO_2^-$  в системе с добавкой  $NaPO_3^*$ 

T, К	$Y_{ijk}$						$Y_{ij*}$
	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i> =1	2	3	4	
1300	1	1	4,56	4,79	4,74	4,90	4,75
1387	3	1	4,08	4,29			4,19
1344	2	1	4,68	4,71			4,69
1473	5	1	3,74	4,02	4,02		3,93
1430	4	1	4,23	4,31	4,32		4,29
1344	2	2	4,54	4,55			4,55
1300	1	2	4,67	4,68			4,68
1430	4	2	4,15	4,09	4,30		4,18
1387**	3	2	4,56	4,54	4,52		4,54
1473	5	2	4,05	4,05	4,06		4,05
1300	1	3	4,73	4,75	4,64		4,71
1344	2	3	4,45	4,45			4,45
1430	4	3	4,16	4,21	4,23		4,20
1473	5	3	3,98	3,97	3,93		3,96
1387	3	3	4,28	4,23	4,02		4,18

\* Таблица отражает последовательность проведения измерений [(слева направо и сверху вниз), обозначения см. в тексте к формулам (3) и (4)].

\*\* Данная серия не учитывалась в дальнейшей обработке результатов.

ная пушка. Исследуемая система Ni-NiO (40 мг Ni и 180 мг NiO) помещалась в никелевую эффузионную камеру Кнудсена (диаметр 12, высота 12, диаметр эффузионного отверстия 0,8 мм, отношение площади испарения к площади эффузии 225). Обратим внимание, что никелевая эффузионная камера являлась одним из компонентов исследуемой системы и, таким образом, непредвиденное влияние эффузионной камеры на результат исключалось. Нагрев камеры осуществляли посредством печки из молибденовой проволоки (1300—1473 К). Температуру устанавливали и измеряли регулятором ВРТ-3 (термопара Pt/Pt+10% Rh), точность измерения температуры  $\pm 4$  К. Ионы регистрировали каналным электронным умножителем ВЭУ-6.

Непосредственно в паре системы Ni-NiO отрицательных ионов не обнаружено. Для генерации ионов сделана добавка метафосфата натрия (3 мг). После этого в паре появились ионы  $PO_2^-$  и  $PO_3^-$ .

Эксперимент проводили при пяти фиксированных значениях температуры, из которых верхняя 1473 К — максимально достижимая при данном печном блоке, нижняя 1300 К определялась чувствительностью масс-спектрометра. Порядок проведения эксперимента и результаты измерений показаны в табл. 1, где приведены логарифмы отношений ионных токов

$$Y_{ijk} = \ln \frac{I(PO_3^-)_{ijk}}{I(PO_2^-)_{ijk}} \begin{cases} i = 1, \dots, I, \\ j = 1, \dots, J_i, \\ k = 1, \dots, K_{ij}, \end{cases} \quad (3)$$

необходимые для дальнейшего расчета давления кислорода (см. формулы (1) и (2)). Каждая величина помечена тремя индексами, которые обозначают номер температуры (*i*, нумерация в порядке повышения температур), номер серии при *i*-й температуре (*j*), номер измерения в *j*-й серии (*k*).

Рассмотрим более подробно порядок проведения эксперимента (см. табл. 1). Вначале выполнены измерения при 1300 К (*i*=1, *j*=1), где 4 раза записаны ионные токи  $PO_2^-$  и  $PO_3^-$ . Это составило первую серию измерений ( $K_{11}=4$ ). Затем установлена температура 1387 К (*i*=3, *j*=1) и измерена следующая серия (2 раза записаны ионные токи  $PO_2^-$  и  $PO_3^-$ ,  $K_{31}=2$ ). После этого проведены измерения серий при 1344, 1473, 1430 К и т. д. Время выдержки при измерении одной серии — 20 мин. Примерно через 1,5 ч измерения при данной температуре повторялись. Всего при каждой температуре сделаны три серии измерений. Суммарное время эксперимента составило 5 ч.

В ходе эксперимента интенсивность ионных токов  $PO_2^-$  и  $PO_3^-$  уменьшалась, причем в конце эксперимента интенсивность  $PO_2^-$  стала сравнима с уровнем фона. Это свидетельствует о практически полном испарении метафосфата натрия в ходе эксперимента.

В табл. 1 также приведены средние логарифмы отношений ионных токов  $PO_3^-$  и  $PO_2^-$  в каждой серии

$$Y_{ij*} = \sum_k Y_{ijk}/K_{ij}, \quad (4)$$

а в табл. 2 — общие средние для каждой температуры

$$Y_{i**} = \sum_{jk} Y_{ijk} / \sum_j K_{ij} \quad (5)$$

(индекс \* означает проведенное усреднение).

Равновесное давление кислорода в системе Ni-NiO\*

T, К	$Y_{ij}^*$				$Y_{i^{**}}$	$\sum_j K_{ij}$	$p(O_2)$	$p(O_2)^{**}$
	$i$	$j=1$	2	3			$\times 10^4$ Па	
1300	1	4,75	4,68	4,71	4,72	9	0,06	0,11
1344	2	4,69	4,55	4,45	4,56	6	0,28	0,46
1387	3	4,19		4,18	4,19	5	0,68	1,70
1430	4	4,29	4,18	4,20	4,22	9	3,40	5,80
1473	5	3,93	4,05	3,96	3,98	9	9,10	18,00

\* Обозначения см. в тексте к формулам (3) — (5).

\*\* Рассчитано по данным банка ИВТАНТЕРМО [7] (версия 1986 г.).

**Обсуждение результатов.** Влияние добавки метафосфата натрия на определяемое давление кислорода. Для определения равновесного давления кислорода к системе Ni-NiO сделана небольшая добавка метафосфата натрия. Поэтому первый вопрос, который требует рассмотрения, — это насколько измеренное давление кислорода в системе Ni-NiO-NaPO<sub>3</sub> отличается от давления кислорода в системе Ni-NiO, т. е. насколько то, что измерено, отличается от того, что хотели измерить?

Рассмотрим с этой точки зрения полученные экспериментальные данные. За время эксперимента метафосфат натрия практически полностью испарился (летучесть метафосфата натрия существенно выше, чем летучесть никеля или оксида никеля). Следовательно, наблюдение за изменением парциального давления кислорода в ходе эксперимента даст однозначную количественную оценку влияния метафосфата натрия на парциальное давление кислорода.

Давление кислорода связано с отношением ионных токов PO<sub>3</sub><sup>-</sup> и PO<sub>2</sub><sup>-</sup> следующим соотношением (получено из формул (1) и (2)):

$$\ln p(O_2) = 2 \{ Y - \ln K_2 + \ln [M(PO_3^-)/M(PO_2^-)] \}. \quad (6)$$

При постоянной температуре давление кислорода прямо пропорционально отношению ионных токов PO<sub>3</sub><sup>-</sup> и PO<sub>2</sub><sup>-</sup> и изменение отношения ионных токов непосредственно показывает изменение давления кислорода в ходе эксперимента. Обратимся к табл. 1 и сравним логарифмы измеренных отношений ионных токов PO<sub>3</sub><sup>-</sup> и PO<sub>2</sub><sup>-</sup> ( $Y_{ijk}$ ) при одинаковых температурах в разные моменты времени. Более удобно такое сравнение можно провести по данным табл. 2, где приведены средние в сериях ( $Y_{ij*}$ ) и общее среднее ( $Y_{i^{**}}$ ) для каждой температуры.

Видно, что логарифм отношения ионных токов при постоянной температуре в течение времени эксперимента остается постоянным в пределах экспериментальных погрешностей (за исключением второй серии при 1387 К). Это показывает, что измеряемое давление кислорода не меняется в ходе эксперимента, или что сделанная добавка метафосфата натрия в пределах погрешности эксперимента не влияет на равновесное давление кислорода. Вторую серию при 1387 К мы считали экспериментальным выбросом и в дальнейшей обработке результатов ее не учитывали.

Вывод о независимости логарифма отношения ионных токов (давления кислорода) от времени эксперимента также следует из дисперсионного анализа (см., например, [6]) полученных результатов. Рассчитана внутрисерийная

$$s_e^2 = \sum_{ijk} (Y_{ijk} - Y_{ij*})^2 / (\sum_{ij} K_{ij} - \sum_i J_i)$$

и межсерийная дисперсия

$$s_h^2 = \sum_{ij} (Y_{ij*} - Y_{i^{**}})^2 K_{ij} / (\sum_i J_i - I).$$

Внутрисерийная дисперсия  $s_e^2$  характеризует разброс между  $Y_{ijk}$  и средними в сериях  $Y_{ij*}$ , т. е. она показывает воспроизводимость прибора. Межсерийная дисперсия  $s_h^2$  — это уже характеристика разброса между разными сериями при постоянной температуре, она дает изменение логарифма отношения ионных токов со временем.

В нашем случае  $s_e = 0,09$  (26 степеней свободы), а  $s_h = 0,11$  (9 степеней свободы). Отношение  $s_h^2/s_e^2 = 1,49$ , что меньше 5% квантиля распределения Фишера ( $F_{0,05; 9; 26} = 2,27$ ). Это свидетельствует, что с вероятностью 95% можно принять гипотезу о постоянстве отношения ионных токов при постоянной температуре.

Давление диссоциации оксида никеля. В табл. 2 из средних логарифмов отношений ионных токов PO<sub>3</sub><sup>-</sup> и PO<sub>2</sub><sup>-</sup> ( $Y_{i^{**}}$ ) рассчитаны равновесные давления кислорода (формула (6)). Численные значения константы равновесия  $K_2$  рассчитаны из термодинамических характеристик ионов (см. табл. 3). Отметим, что в дальнейшем при использовании этих значений им необходимо приписывать вес, пропорциональный  $\sum_j K_{ij}$  — числу измерений при данной температуре.

Термодинамические характеристики \* кислородсодержащих отрицательных ионов [8]

Ион	$\Delta_f H_0^0$ , кДж/моль	$\Phi_{1000}^0$	$\Phi_{1200}^0$	$\Phi_{1400}^0$
		Дж/(моль·К)		
$\text{PO}_2^-$	$-645 \pm 18^{**}$	262,1***	$270,5 \pm 2,0$	277,9
$\text{PO}_3^-$	$-943 \pm 16^{**}$	277,9**	$289,1 \pm 3,0$	298,9
$\text{SO}_2^-$	$-400 \pm 4^{***}$	269,3***	$277,9 \pm 1,5$	285,4
$\text{SO}_3^-$	$-602 \pm 6$	288,2	$299,4 \pm 3,7$	309,3
$\text{SO}_4^-$	$-743 \pm 9$	311,6	$325,8 \pm 6,0$	338,3
$\text{CrO}_3^-$	$-669 \pm 9$	299,3***	$311,5 \pm 4,0$	322,1
$\text{CrO}_4^-$	$-781 \pm 11$	318,9	$333,6 \pm 5,8$	346,6
$\text{MoO}_3^-$	$-637 \pm 11$	306,4***	$318,6 \pm 4,5$	329,2
$\text{MoO}_4^-$	$-800 \pm 11$	340,6	$356,0 \pm 4,9$	369,4
$\text{WO}_3^-$	$-695 \pm 11$	313,4***	$325,6 \pm 4,5$	336,3
$\text{WO}_4^-$	$-881 \pm 11$	341,1	$356,4 \pm 4,7$	369,7

\*  $\Phi_T^0 = S_T^0 - (H_T^0 - H_0^0)/T$ .

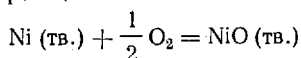
\*\* Взято из работы [4].

\*\*\* Взято из справочника [9].

Для сравнения в табл. 2 также приведены давления кислорода в системе Ni-NiO, рассчитанные с помощью банка данных ИВТАН—ТЕРМО [7] (версия 1986 г.):

$$\ln p(\text{O}_2) = -2 \ln K_{10} = 2\Delta_f H_0^0(\text{NiO, тв.})/T - \\ - 2\Phi_T^0(\text{NiO, тв.}) + 2\Phi_T^0(\text{Ni, тв.}) + \Phi_T^0(\text{O}_2),$$

где  $K_{10}$ — константа равновесия реакции



Экспериментальные значения равновесных давлений кислорода согласуются с литературными в пределах коэффициента 2, что, на наш взгляд, можно считать хорошим совпадением. Таким образом, сравнение с литературными данными показывает применимость предложенной методики для определения равновесного давления кислорода в высокотемпературных системах.

*Диапазон и погрешность определения равновесного давления кислорода методом ионно-молекулярных равновесий.* Для использования ионно-молекулярных равновесий при определении давления кислорода в первую очередь необходимо присутствие измеримых концентраций ионов (более  $10^3$  ион/см<sup>-3</sup>) в парах исследуемых систем. В настоящее время известно несколько пар отрицательных ионов, с помощью которых можно определить давление кислорода (см. табл. 3). Добиться появления необходимых ионов можно добавлением небольшого количества фосфата, сульфата, хромата, молибдата или вольфрамата щелочного металла. Выбор конкретной добавки и ее количества зависит от природы исследуемой системы — от ее химических и эмиссионных свойств (работы выхода). Наш опыт позволяет утверждать, что при выборе подходящей добавки методом ионно-молекулярных равновесий можно определить равновесное давление кислорода вплоть до  $10^{-13}$  Па (см., например, [4]). Максимально определяемое давление кислорода — 10 Па, так как при более высоких давлениях будет нарушен эффузионный режим истечения молекулярного пучка.

Погрешность определяемого давления кислорода зависит от трех причин: а) влияние добавки на давление кислорода, б) погрешность воспроизводимости, в) погрешность используемой константы равновесия  $K_2$ .

Оценить влияние добавки можно проведением эксперимента, спланированного специальным образом (например, как в нашей работе). В нашем случае показано, что влияние добавки меньше, чем погрешность воспроизводимости. Оценкой погрешности воспроизводимости служат величины  $s_e$  и  $s_h$ , что дает погрешность в измерении отношения ионных токов 7% или в давлении кислорода 15%.

Оценить погрешность  $K_2$  достаточно сложно, поскольку прямой расчет по закону распространения ошибок из погрешностей термодинамических данных (см. табл. 3) дает сильно завышенный результат. Дело в том, что погрешности энтальпий образования и  $\Phi_T^0$ , приведенные в табл. 2, сильно коррелированы между собой. Для получения корректной погрешности  $K_2$  необходимо помнить, что  $K_2$  можно рассчитать непосред-

Метод	Пределы измерения (Па)	Характеристика
Статический		
а) прямой	1—10 <sup>5</sup>	Измерение общего давления манометром
б) косвенный	10 <sup>-4</sup> —10 <sup>4</sup>	Измерение свойства газа, связанного с давлением
Эффузионный	10 <sup>-3</sup> —10	Измерение потери массы или угла закручивания кварцевой нити
Кнудсена		
Потока	10—10 <sup>4</sup>	Измерение количества вещества, унесенного потоком инертного газа
Гетерогенных равновесий	10 <sup>-12</sup> —10 <sup>3</sup>	Определение отношения парциальных давлений CO/CO <sub>2</sub> или H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O, находящихся в равновесии с исследуемой системой
Высокотемпературная масс-спектрометрия с ионизацией электронным ударом	10 <sup>-3</sup> —10	Измерение ионного тока O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , образованного электронной бомбардировкой молекулярного пучка
Ионно-молекулярных равновесий	10 <sup>-12</sup> —10	Измерение отношения ионных токов кислородсодержащих ионов, находящихся в равновесии с исследуемой системой

ственно из экспериментальных констант равновесия, определенных в работе [4]. Этот путь дает погрешность  $K_2$ —60%, что приводит к погрешности в давлении кислорода в пределах коэффициента 2,5.

Таким образом, основной вклад в погрешность давления кислорода вносит неточность  $K_2$ . Можно указать следующий путь повышения точности определения давления кислорода — измерить отношение ионных токов PO<sub>3</sub><sup>-</sup> и PO<sub>2</sub><sup>-</sup> при известном давлении кислорода. Тогда при постоянной температуре

$$p(\text{O}_2) = p^0(\text{O}_2) \left[ \frac{p(\text{PO}_3^-) / p^0(\text{PO}_3^-)}{p(\text{PO}_2^-) / p^0(\text{PO}_2^-)} \right]^2,$$

где индекс нуль относится к состоянию с известным давлением кислорода. При таком использовании ионно-молекулярных равновесий вообще не нужны какие-либо сведения о термодинамических свойствах отрицательных ионов.

*Сравнение метода ионно-молекулярных равновесий с другими методами определения давления кислорода.* В табл. 4 приведены методы определения парциального давления кислорода. Сразу же отметим, что статические методы, эффузионный метод Кнудсена, метод потока и метод гетерогенных равновесий имеют ограниченную область применения — их можно использовать только в тех случаях, где кислород — единственный компонент пара. Использование этих методов в системах со сложным составом пара затруднено.

Высокотемпературная масс-спектрометрия с ионизацией электронным ударом — это наиболее универсальный метод, применимый для любых систем, однако он имеет ограниченный динамический диапазон. Основная трудность заключается в том, что ионный ток O<sub>2</sub><sup>+</sup> возникает не только из-за ионизации молекулярного пучка, но также и из-за ионизации остаточного газа. Проблема отделения полезного сигнала от фона существенно ограничивает возможность определения низких давлений кислорода.

Метод ионно-молекулярных равновесий преодолевает эти трудности. Плохо измеряемый ионный ток O<sub>2</sub><sup>+</sup> заменяется на хорошо измеряемое отношение ионных токов (например, PO<sub>3</sub><sup>-</sup> и PO<sub>2</sub><sup>-</sup>). По своей идеологии метод ионно-молекулярных равновесий напоминает методику мономер — димер и другие масс-спектральные методы, основанные на измерении отношения, а не абсолютных значений ионных токов. Это позволяет избежать определения константы чувствительности прибора.

Из методов, перечисленных в табл. 4, метод ионно-молекулярных равновесий аналогичен методу гетерогенных равновесий, только реакция записывается не с нейтральными компонентами пара, а с отрицательными ионами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорян В. А., Белянчиков Л. Н., Стомахин А. Я. Теоретические основы электрошлаковых процессов. М.: Металлургия, 1987. С. 84, 135.
2. Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлева Л. В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985.
3. Sidorov L. N., Zhuravleva L. V., Sorokin I. D. High temperature mass spectrometry and studies of ion-ion, ion-molecule and molecule-molecule equilibria//Mass Spectr. Rev. 1986. V. 5. P. 73.

4. Рудный Е. В., Вовк О. М., Сидоров Л. Н. и др. Энтальпии образования  $\text{PO}_2^-$ ,  $\text{PO}_3^-$  и  $\text{NaPO}_2$ //Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 24. № 1. С. 62.
5. Rudnyi E. V., Sidorov L. N., Kuligina L. A., Semenov G. A. Heterolytic dissociation of potassium chromate in the gas phase and the electron affinity of chromium oxides// Int. J. Mass. Spectr. Ion Proc. 1985. V. 64. P. 95.
6. Шеффе Г. Дисперсионный анализ. М.: Наука, 1980.
7. Гурвич Л. В. ИВТАНТЕРМО — автоматизированная система данных о термодинамических свойствах веществ//Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.
8. Rudnyi E. V., Vovk O. M., Kaibicheva E. A., Sidorov L. N. Formation enthalpies of oxygen-containing anions of group VI elements in the gas phase and the electron affinity of  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ //J. Chem. Thermodyn. 1989. V. 21. № 3.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ.: В 4 т./Под ред. Глушко В. П. М.: Наука, 1978—1982.

Москва

Поступила в редакцию  
5.IV.1988