

# КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСИ ПАРОВ ВОДЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОЧИСТОГО АММИАКА

А.И. Скосырев

А.П. Котков, Н.Д. Гришнова, Д.М. Полежаев, О.С. Аношин,  
ФГУП «НПП «Салют», Н.Новгород

А.И. Надежденский, Я.Я. Понуровский, И.П. Попов,  
Ю.П. Шаповалов

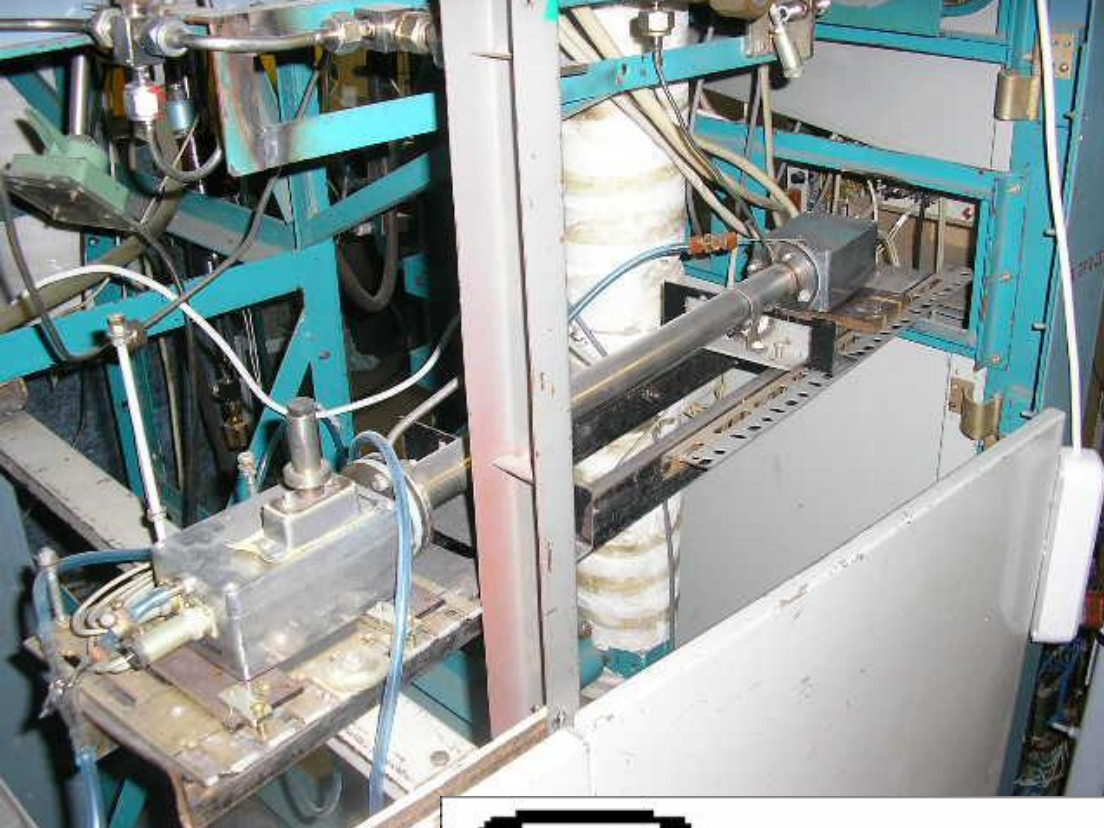
Отдел ДЛС Института общей физики  
им. А.М. Прохорова РАН, Москва

# Содержание примесей в высокочистом аммиаке ведущих зарубежных фирм

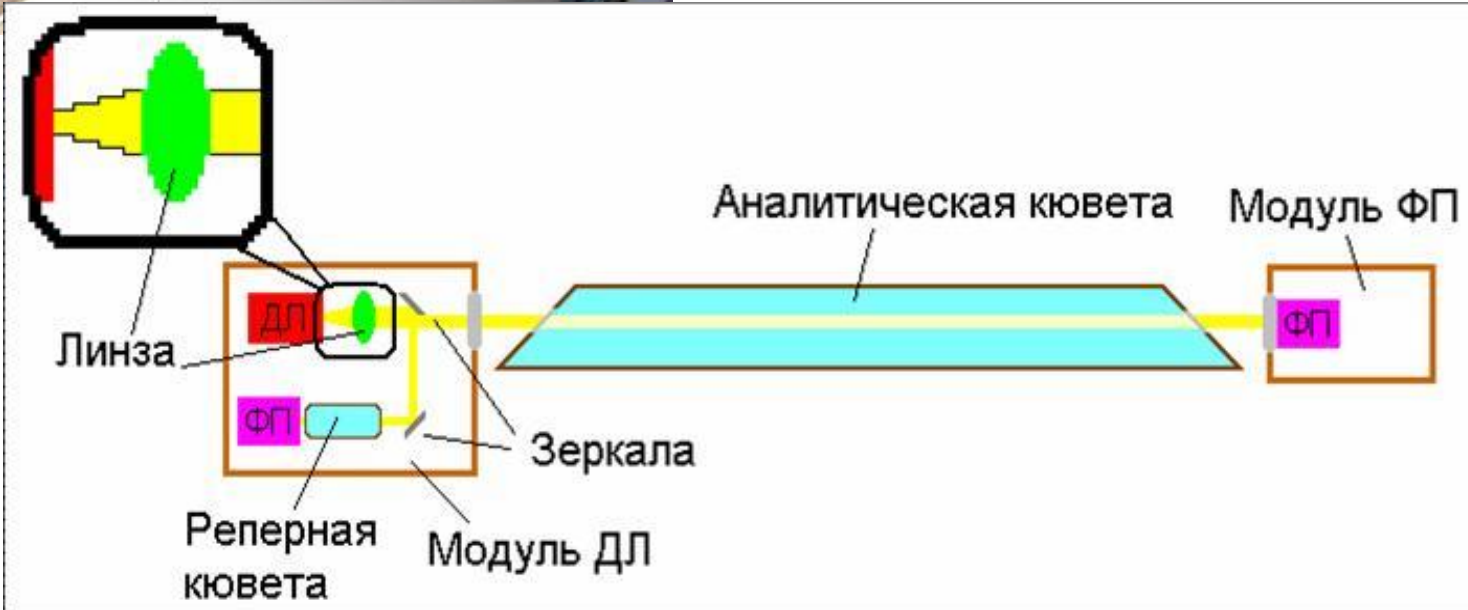
Название примеси	AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC		PRAXAIR	MATHESON TRI GAS		
	BLUE 99.99994	WHITE 99.99999		99.9999	SEMICON 5N	ULSI 5N5
Аргон (Ar <sub>2</sub> )	≤ 0.02ppm	-	-	-	-	-
Азот (N <sub>2</sub> )	-	-	< 1ppm	≤ 5ppm	≤ 1.5 ppm	-
Кислород (O <sub>2</sub> )	≤ 0.1 ppm	-	< 0.5 ppm	-	≤ 0.5 ppm	-
O <sub>2</sub> +Ar <sub>2</sub>	-	≤ 0.02ppm	-	-	-	-
Водород (H <sub>2</sub> )	≤ 0.1 ppm	-	-	-	-	≤ 100 ppb
Двуокись углерода (CO <sub>2</sub> )	≤ 0.1 ppm	≤ 0.05ppm	-	-	≤ 0.4 ppm	≤ 100 ppb
Окись углерода (CO)	≤ 0.1 ppm	≤ 0.01 ppm	< 1ppm	≤ 2 ppm	≤ 0.1 ppm	≤ 50 ppb
Метан (CH <sub>4</sub> )	-	-	< 0.1ppm	-	-	-
Сумма углеводородов (в пересчете на метан)	≤ 0.05ppm	≤ 0.01ppm	-	-	-	-
<b>Вода (H<sub>2</sub>O)</b>	<b>≤ 0.2 ppm</b>	<b>≤ 0.03ppm</b>	<b>&lt; 1ppm</b>	<b>5ppm</b>	<b>≤ 2 ppm</b>	<b>≤ 200 ppb</b>

## Цель работы:

- Разработка методики анализа аммиака на содержание воды методом диодно-лазерной спектроскопии.



Прибор для  
измерения  
содержания воды  
в аммиаке  
(2004-2006 г)

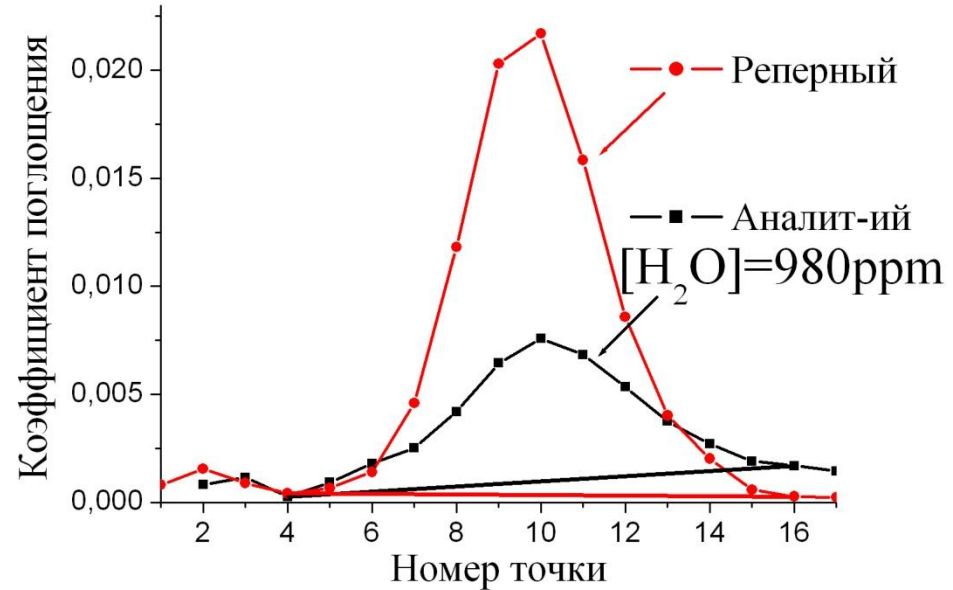
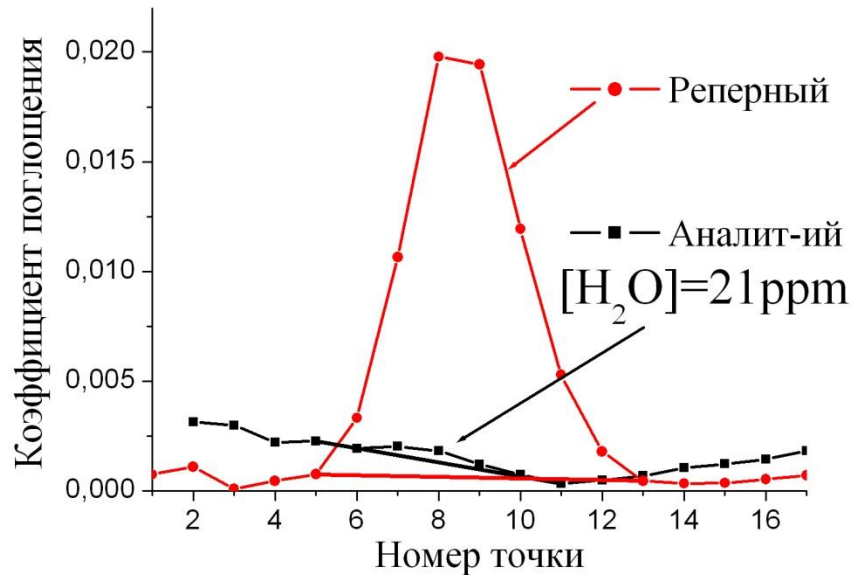


оптическая  
схема

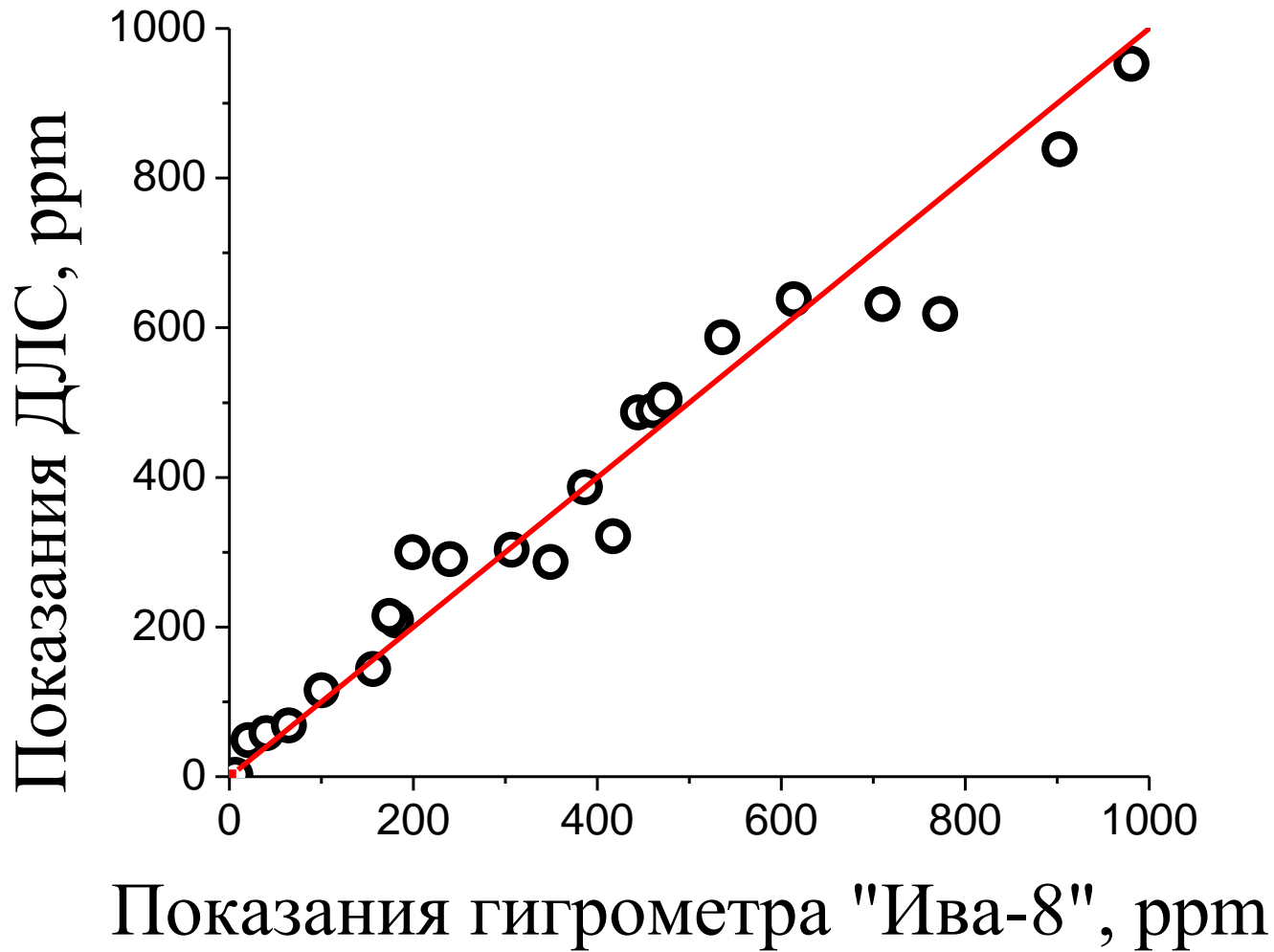
# Изменение формы линии от концентрации воды в смеси “азот - вода”.

$P = 48$  торр.

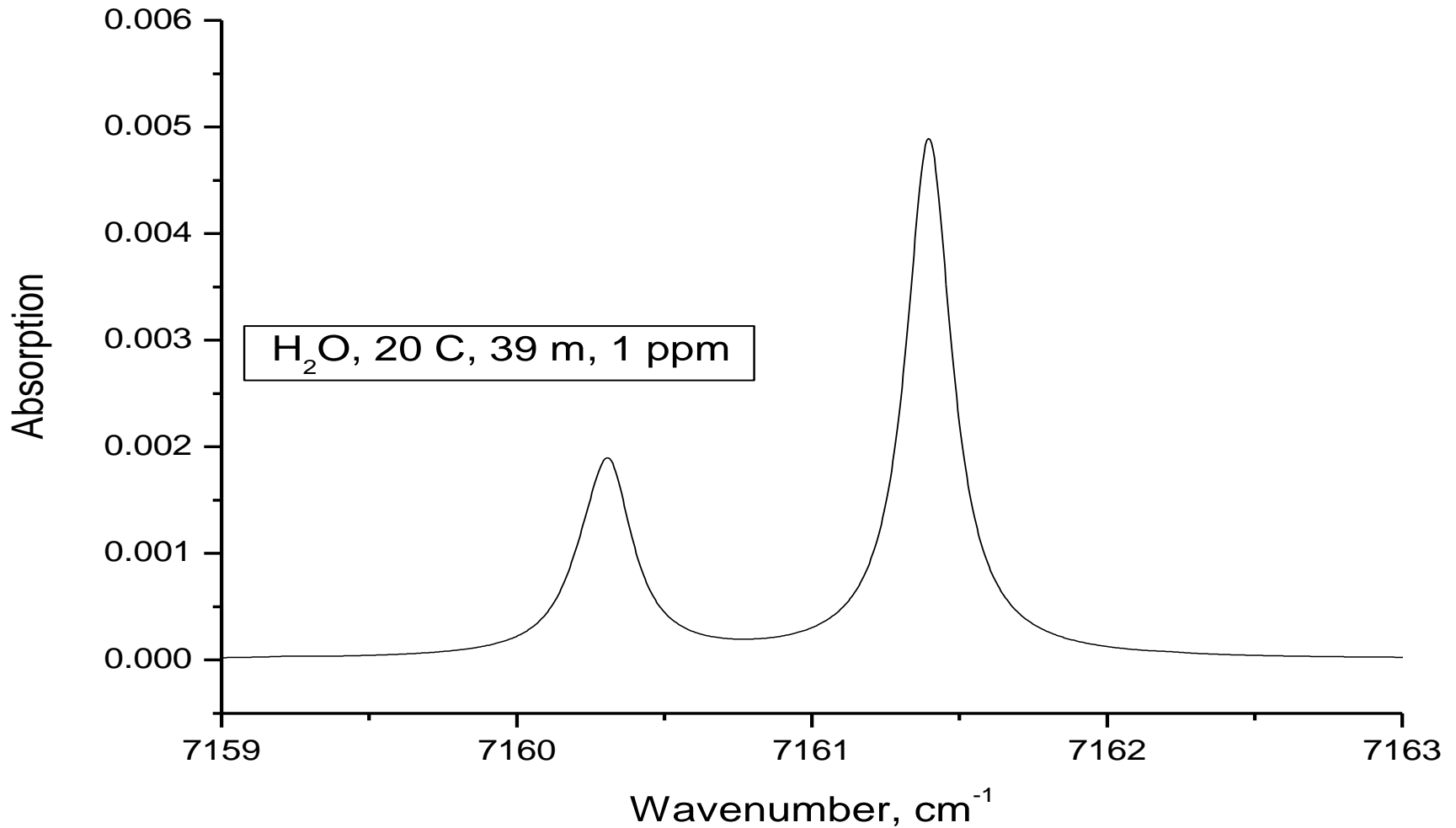
$$C_a = \frac{S_a L_p C_p P_p}{S_p L_a P_a}$$



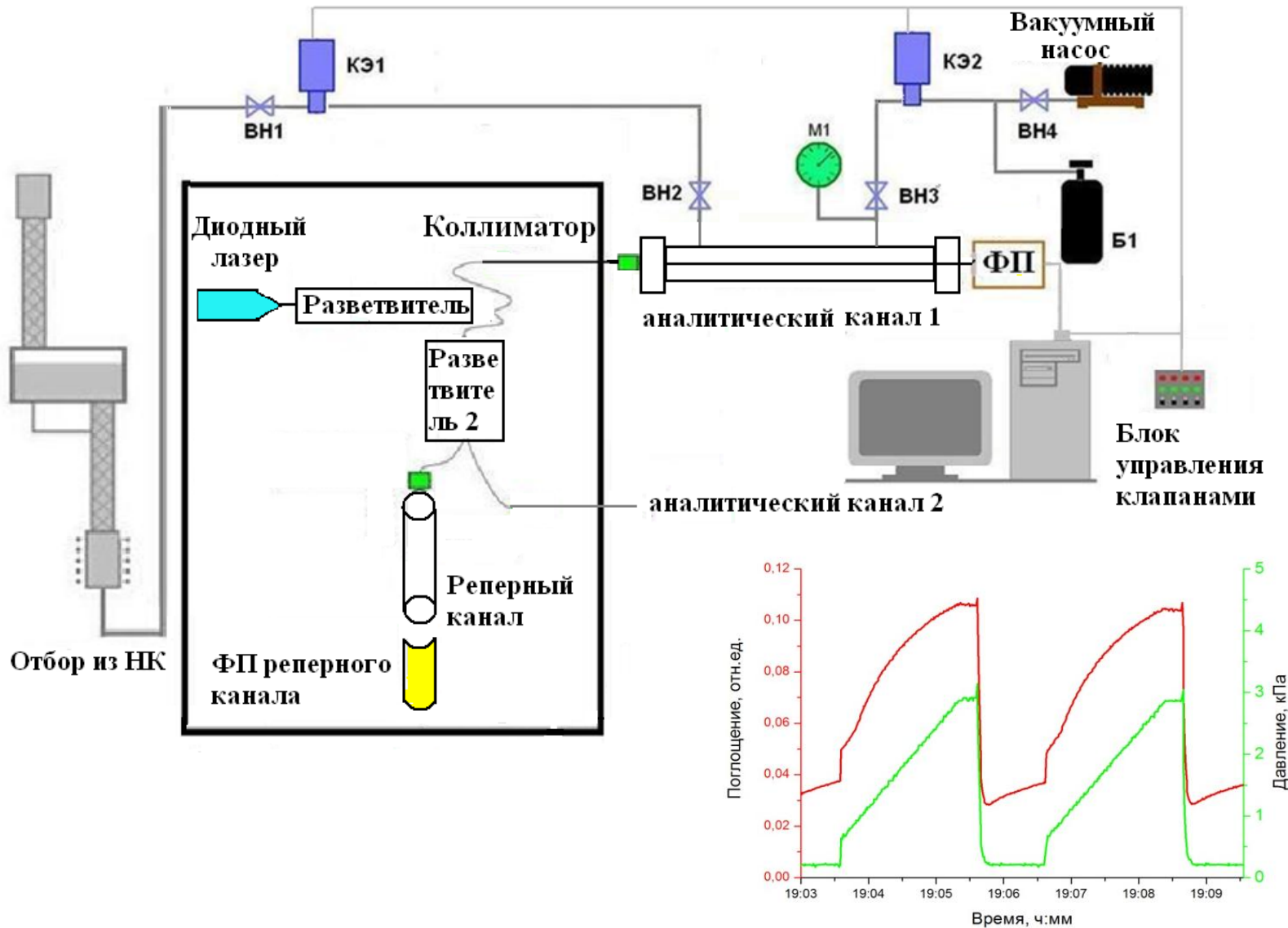
# Зависимость показаний ДЛС от показаний прибора Ива – 8.



# Спектр пропускания молекулы воды вблизи 1,396 мкм (7162 см<sup>-1</sup>)

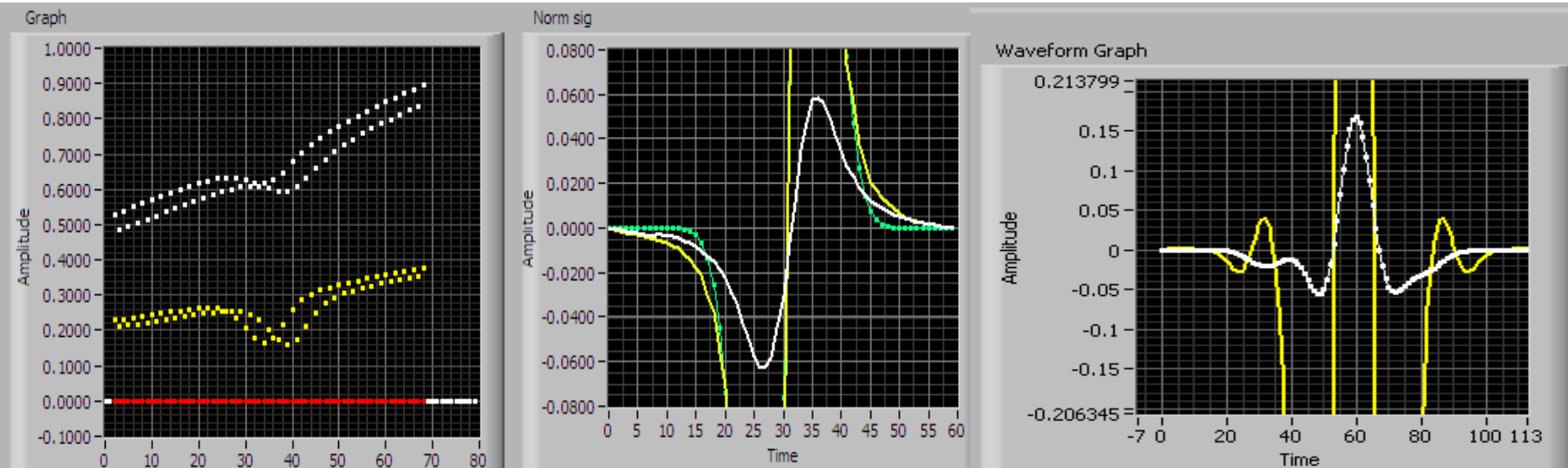


# Схема установки измерения концентрации воды в аммиаке. Отбор пробы совмещен с отбором примесей





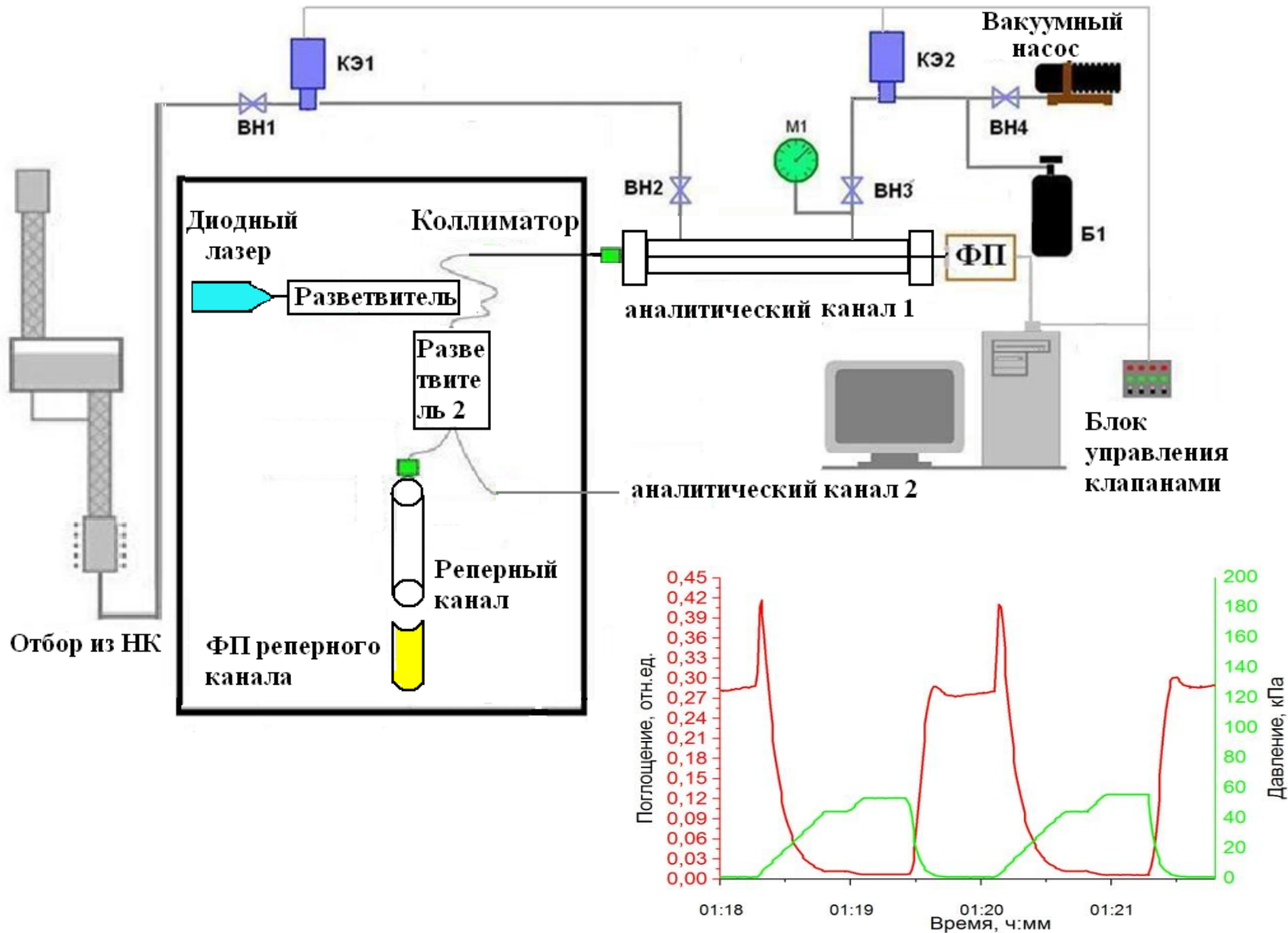
# Измерение концентрации воды



$$P_a = \frac{L_p \cdot P_p}{L_a} \cdot \alpha \quad C(H_2O) = \frac{P_a}{P_{\text{общ}}} \cdot 100\%$$

$\alpha$  - коэффициент корреляции

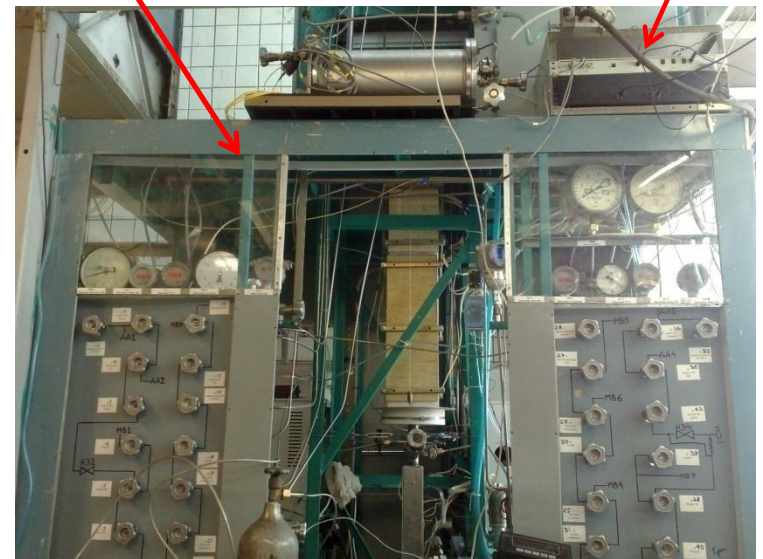
# Схема установки измерения концентрации воды в аммиаке. Отбор пробы совмещен с отбором примесей



# Внешний вид установки для очистки аммиака

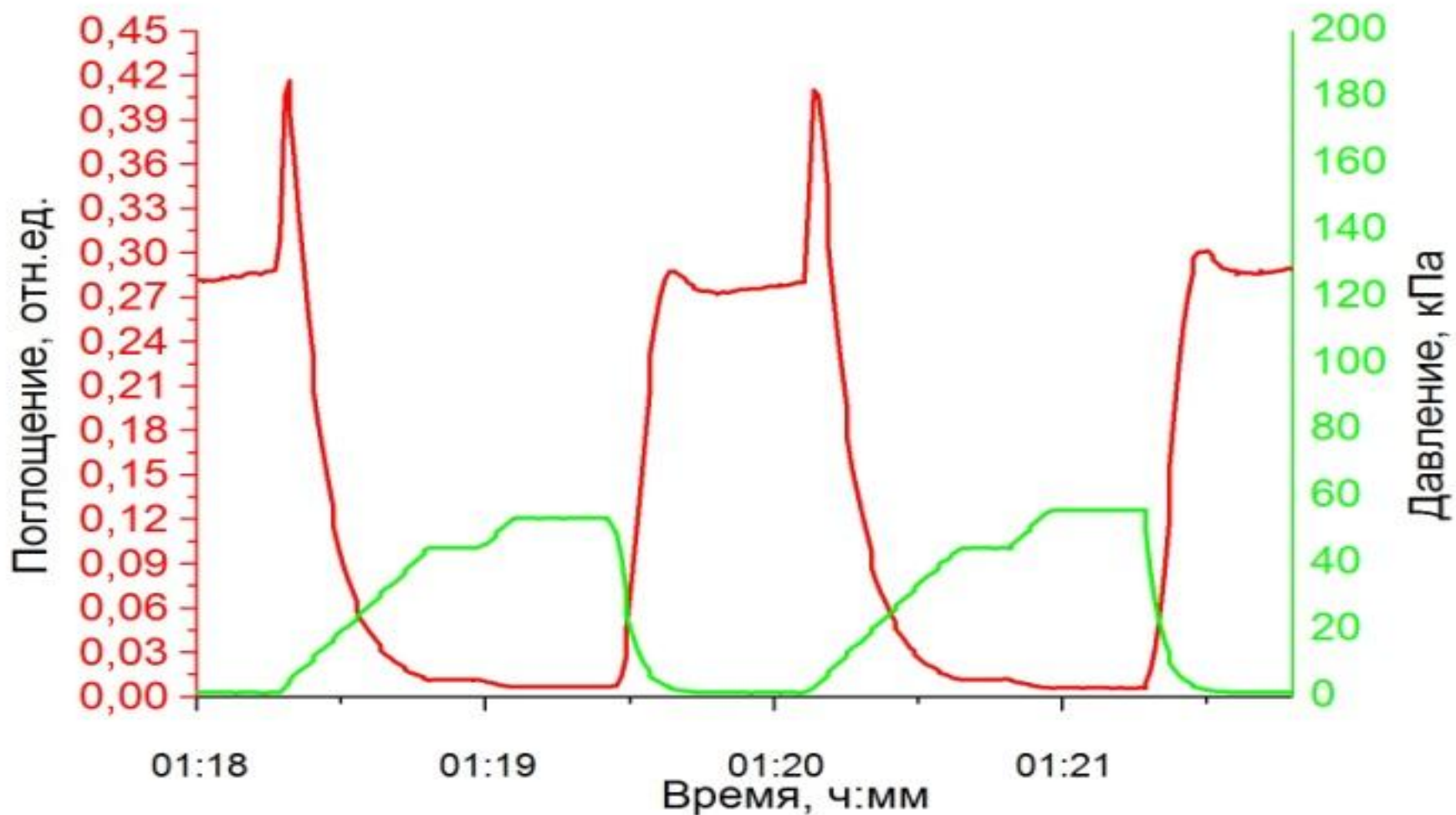
аналитическая  
кювета (L=150 см)  
для определения  $\text{H}_2\text{O}$

приборы  
ДЛС

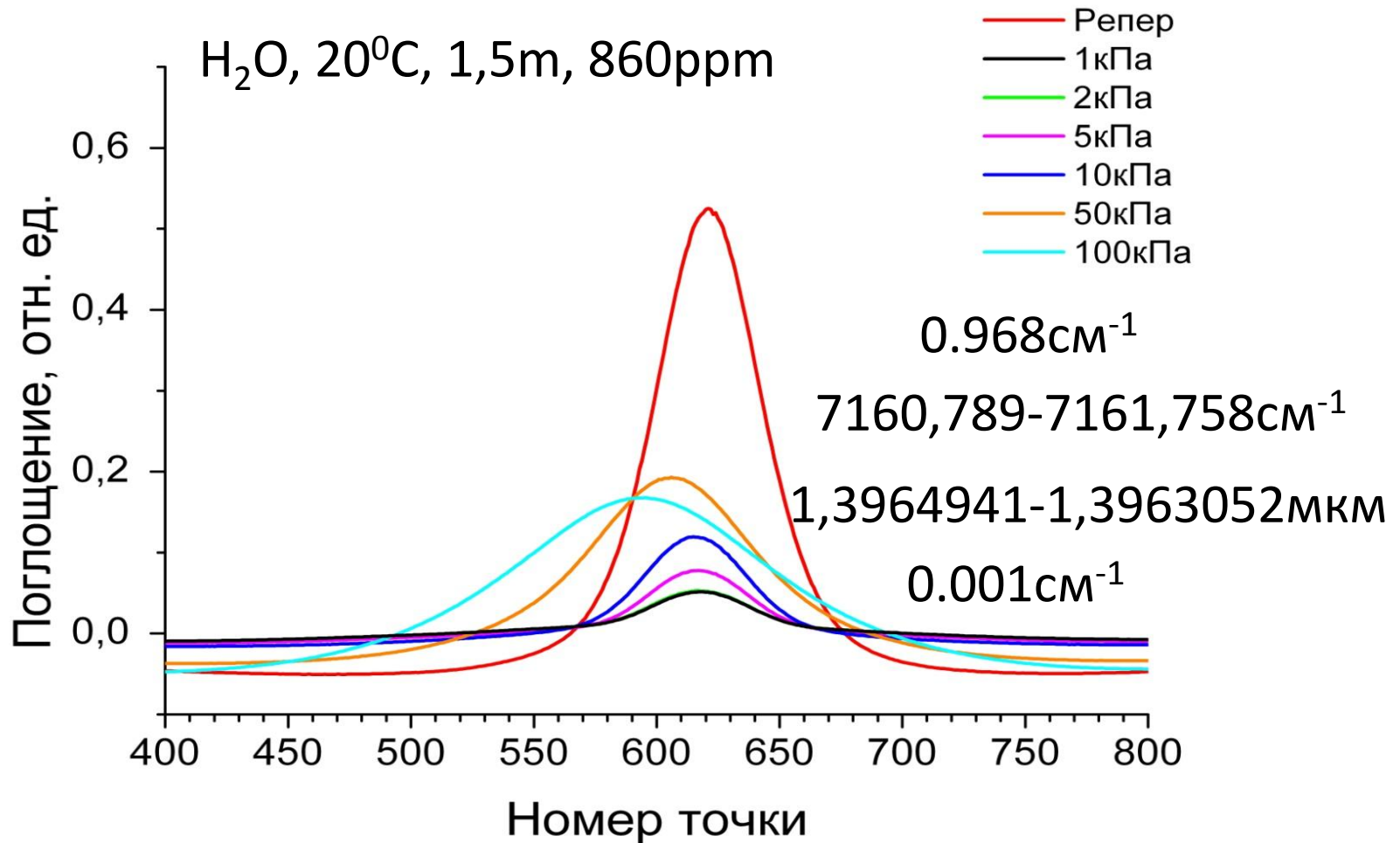


# Изменение поглощения при различных условиях проведения анализа

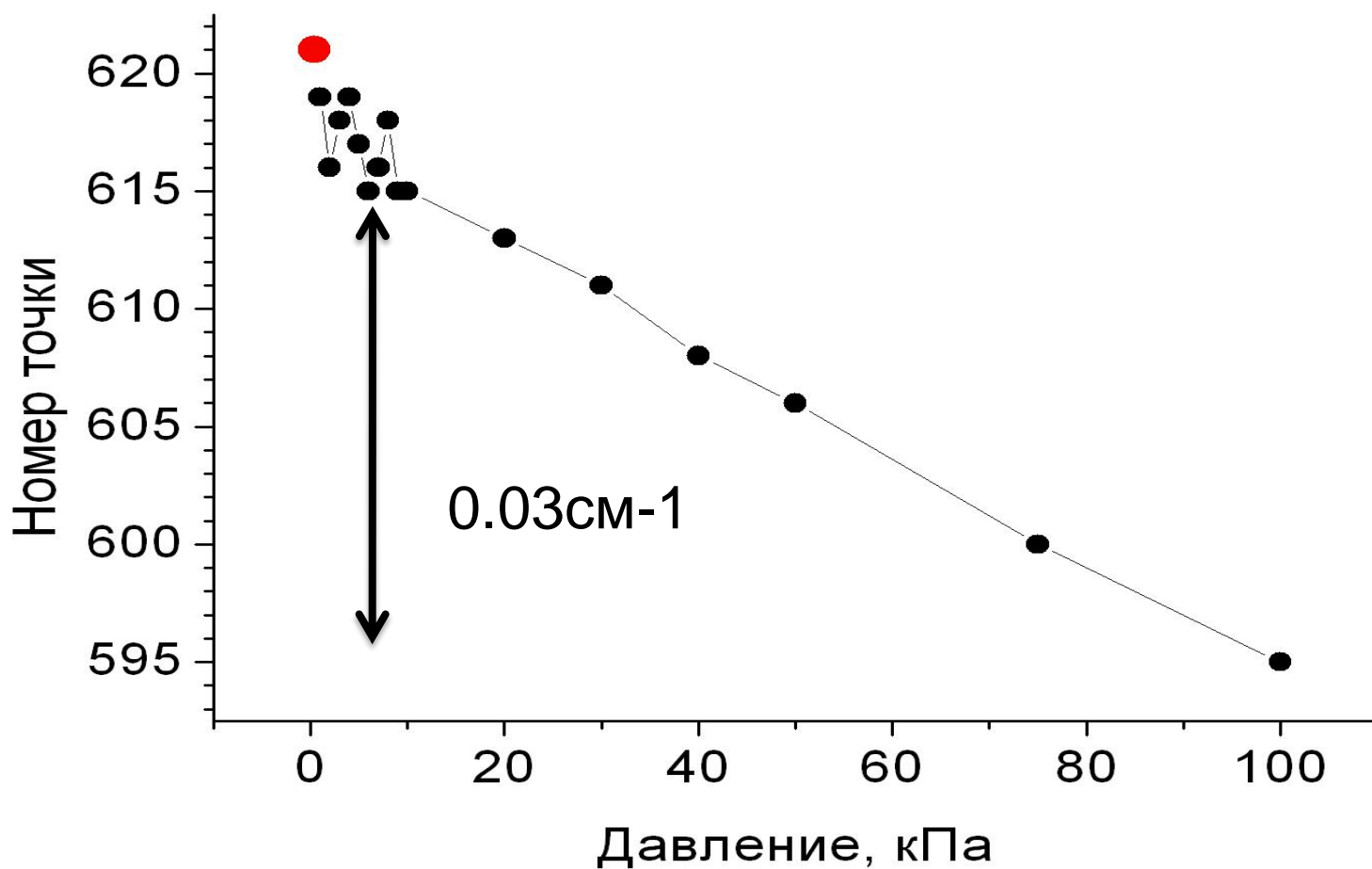
$P_{\max} = 50 \text{ кПа}$



# Изменение формы линии поглощения воды от общего давления смеси “аргон – пары воды”



# Смещение максимума поглощения с ростом давления

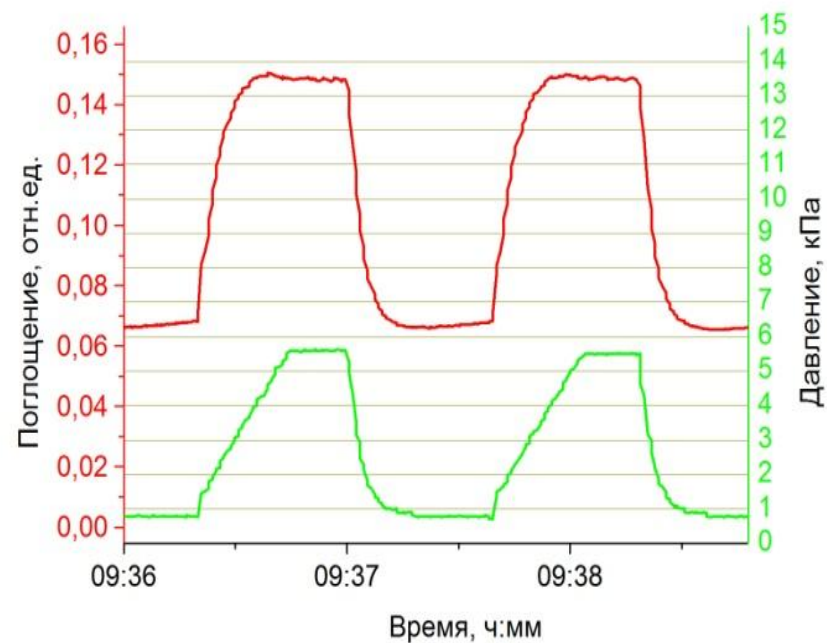
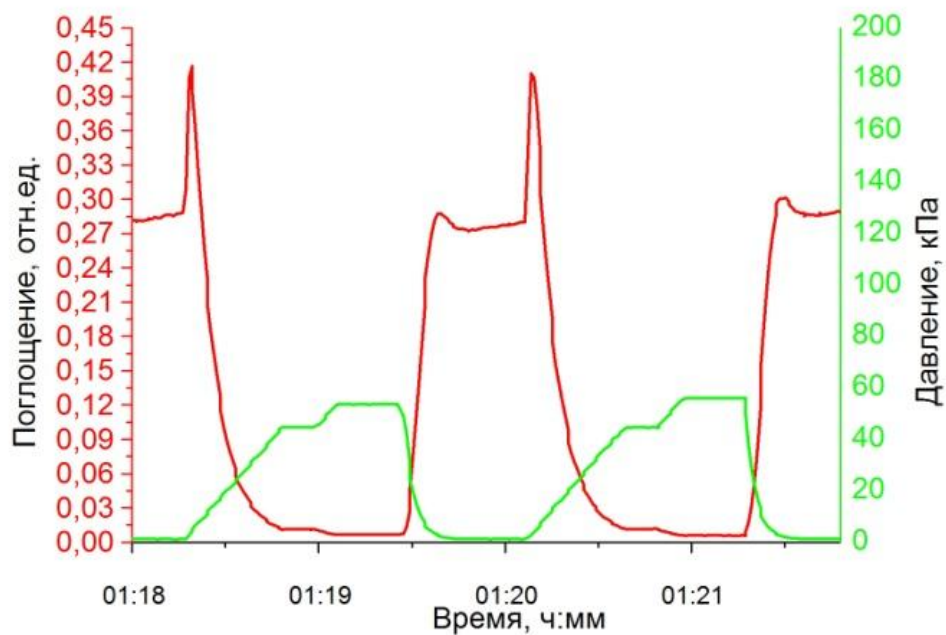




# Изменение поглощения при различных условиях проведения анализа

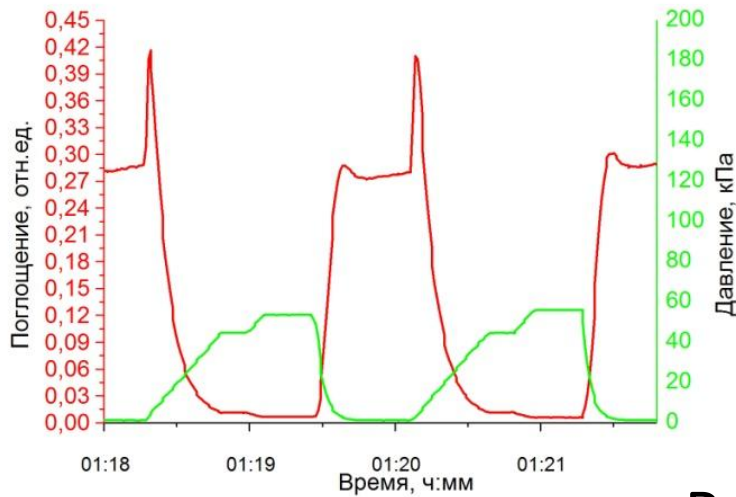
$P_{\max}=50\text{кПа}$

$P_{\max}=5\text{кПа}$

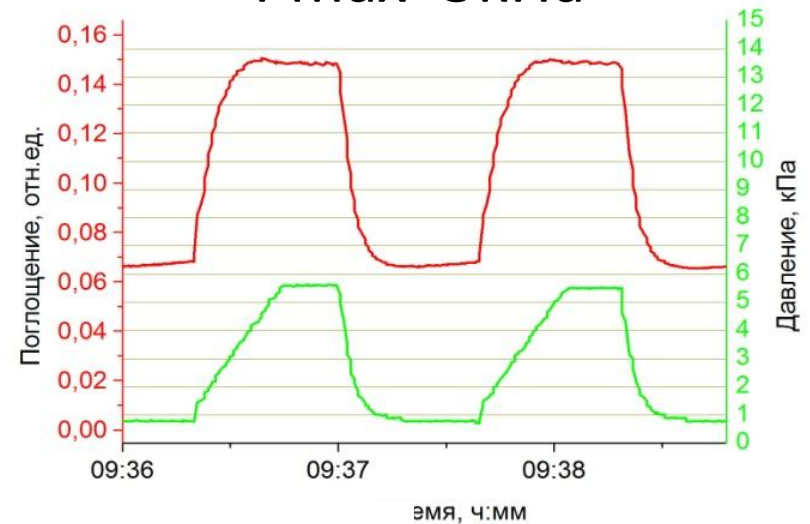


# Изменение поглощения при различных условиях проведения анализа

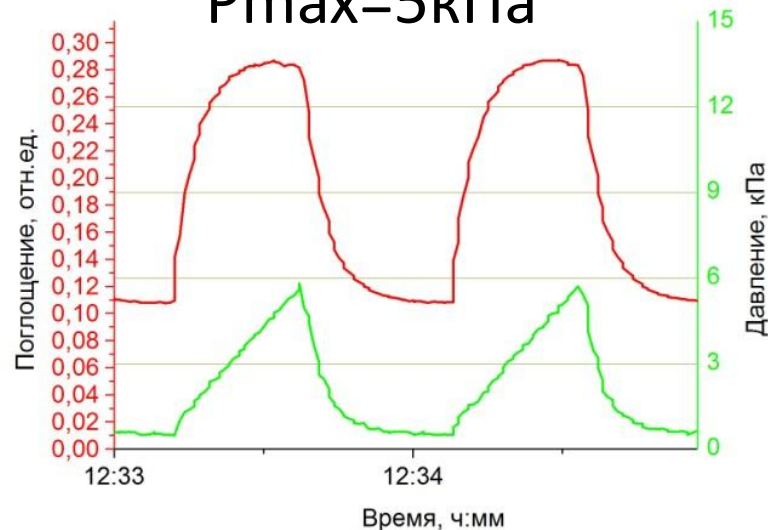
## $P_{\max}=50\text{кПа}$



## $P_{\max}=5\text{кПа}$

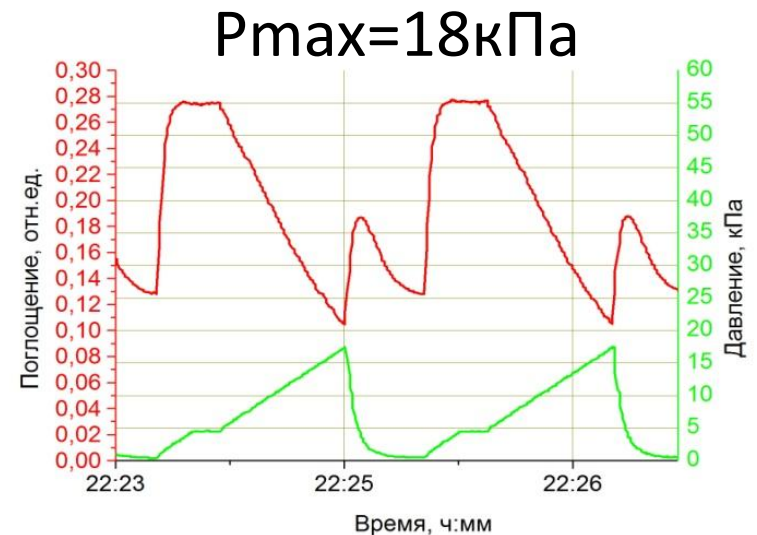
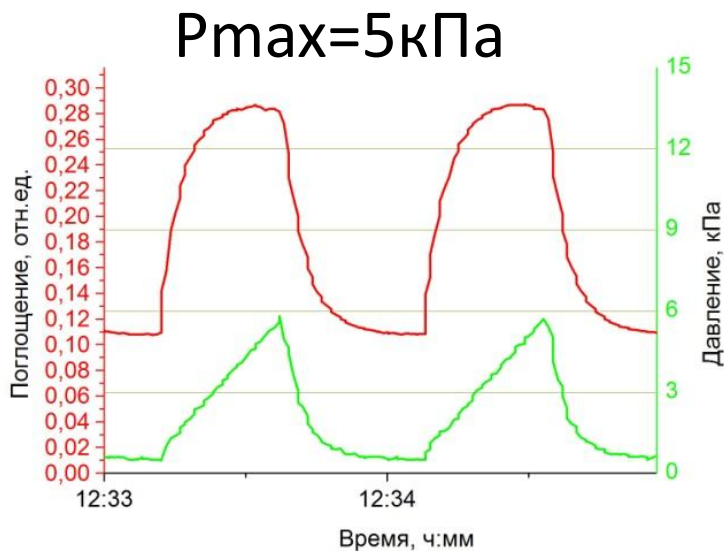
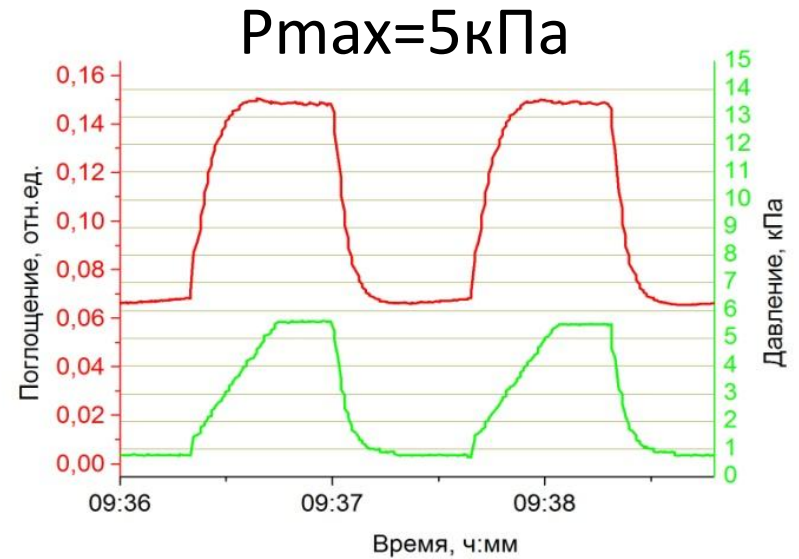
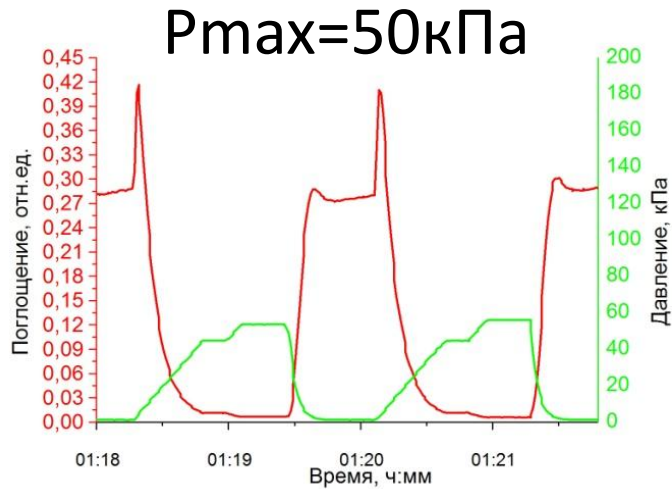


## $P_{\max}=5\text{кПа}$



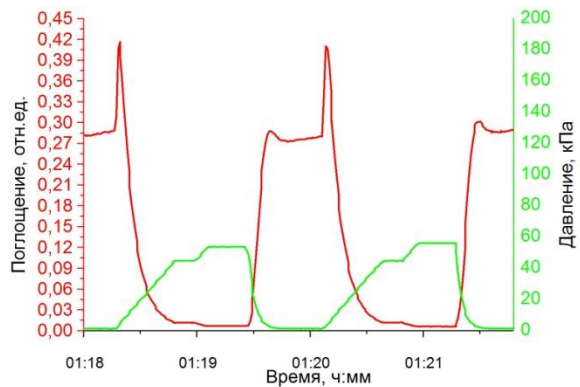


# Изменение поглощения при различных условиях проведения анализа

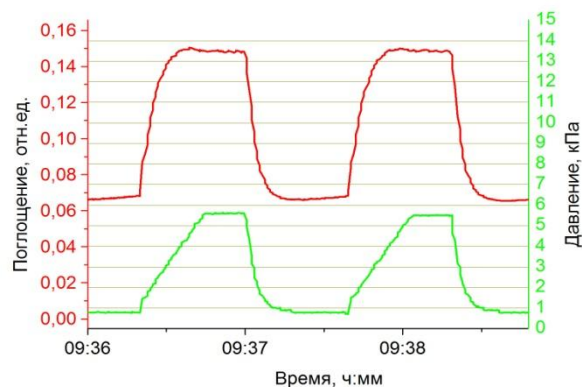


# Изменение поглощения при различных условиях проведения анализа

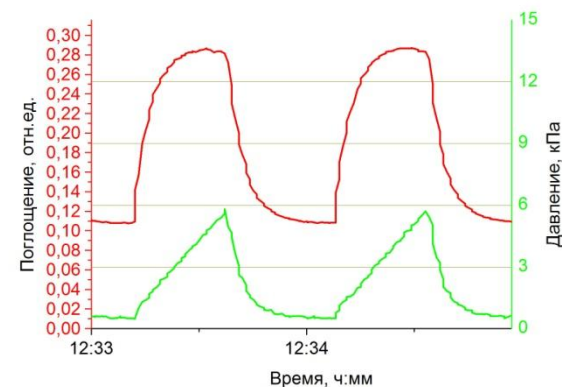
## $P_{\max}=50\text{кПа}$



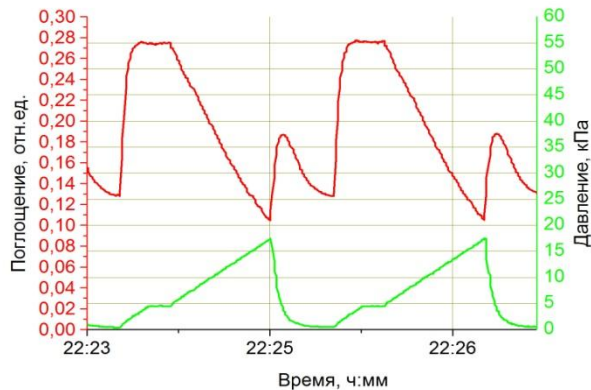
## $P_{\max}=5\text{кПа}$



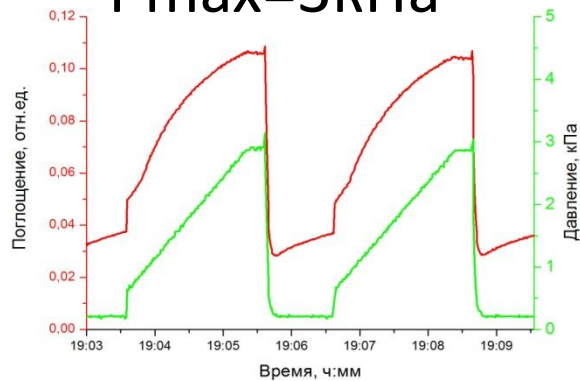
## $P_{\max}=5\text{кПа}$



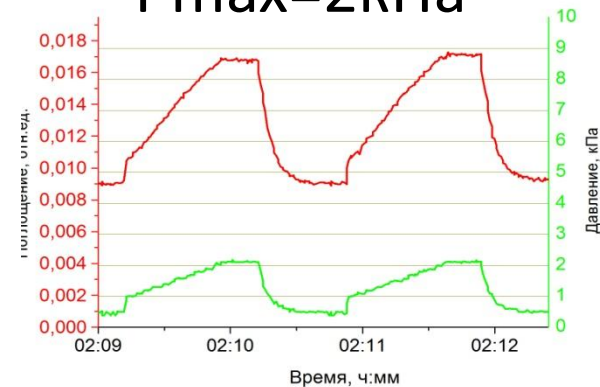
## $P_{\max}=18\text{кПа}$



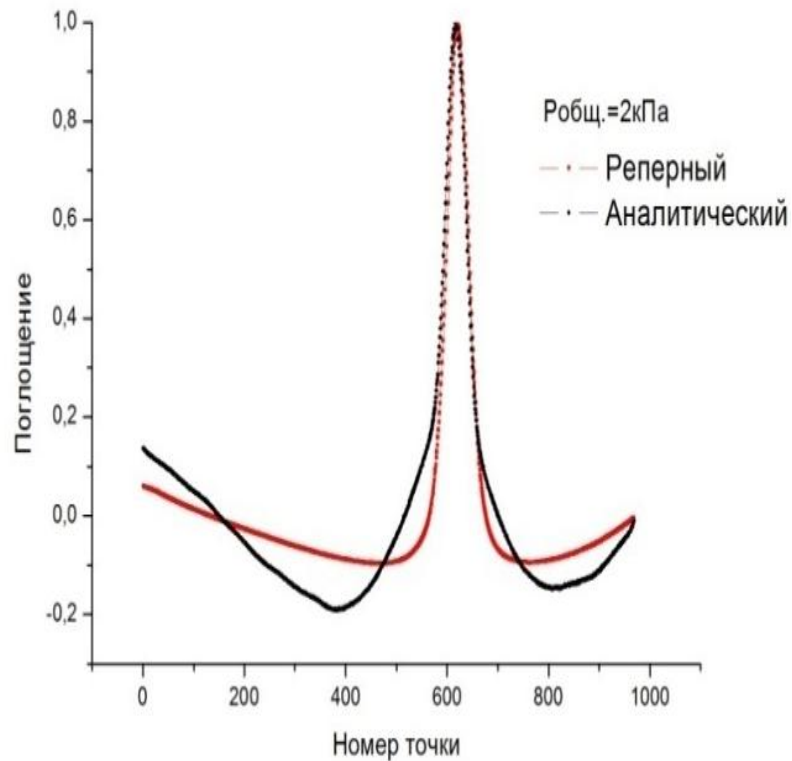
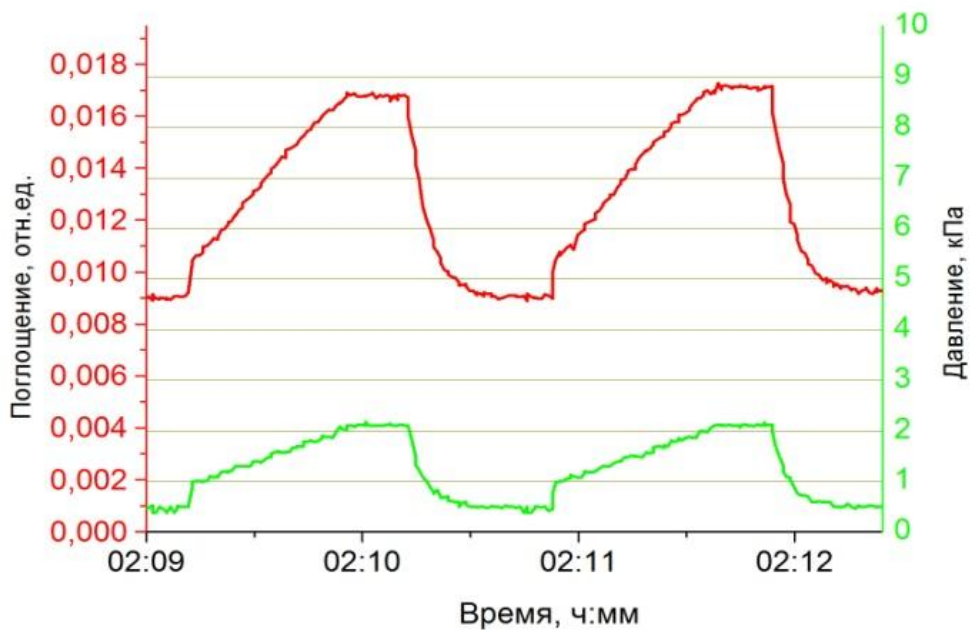
## $P_{\max}=3\text{кПа}$



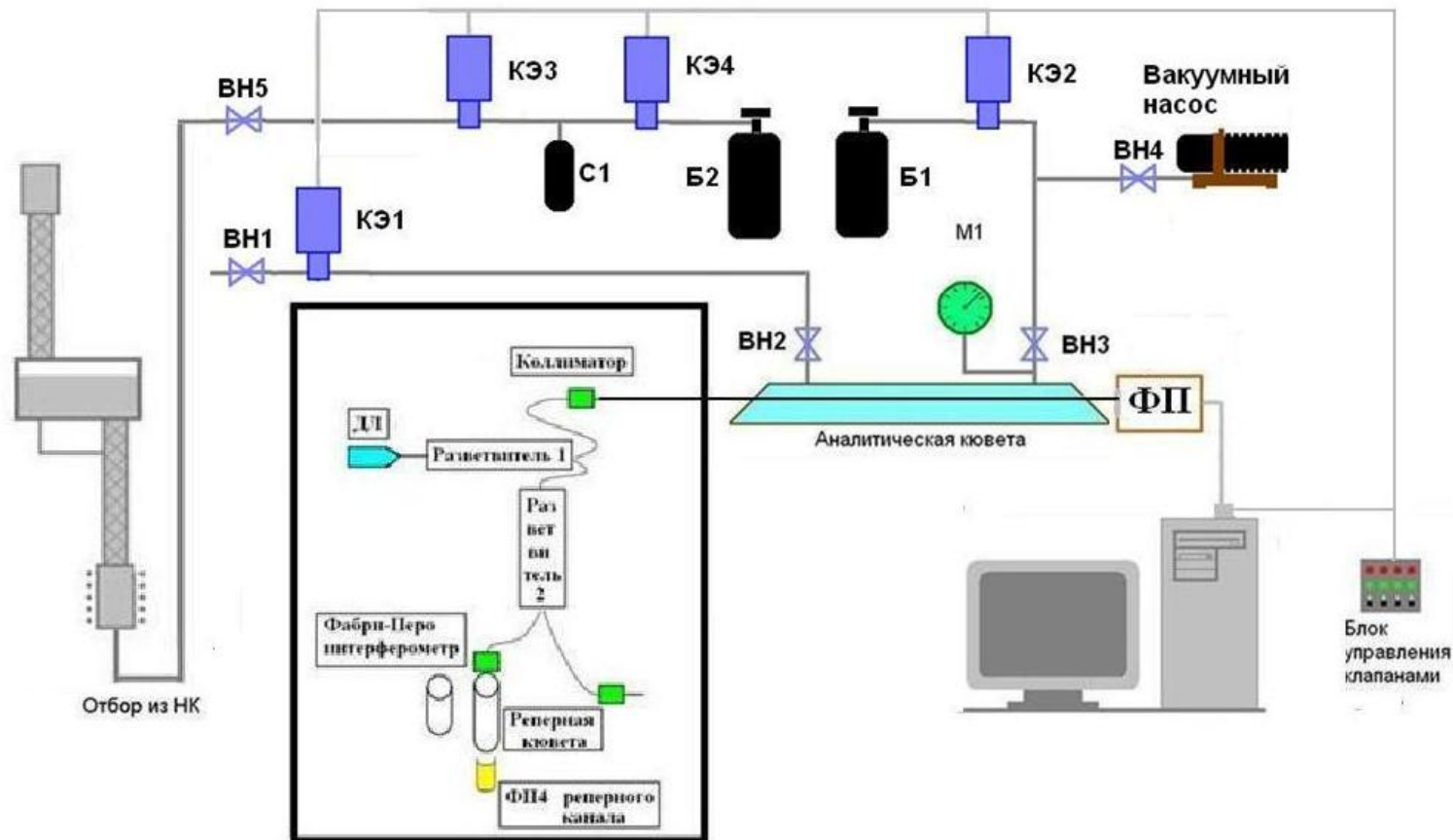
## $P_{\max}=2\text{кПа}$



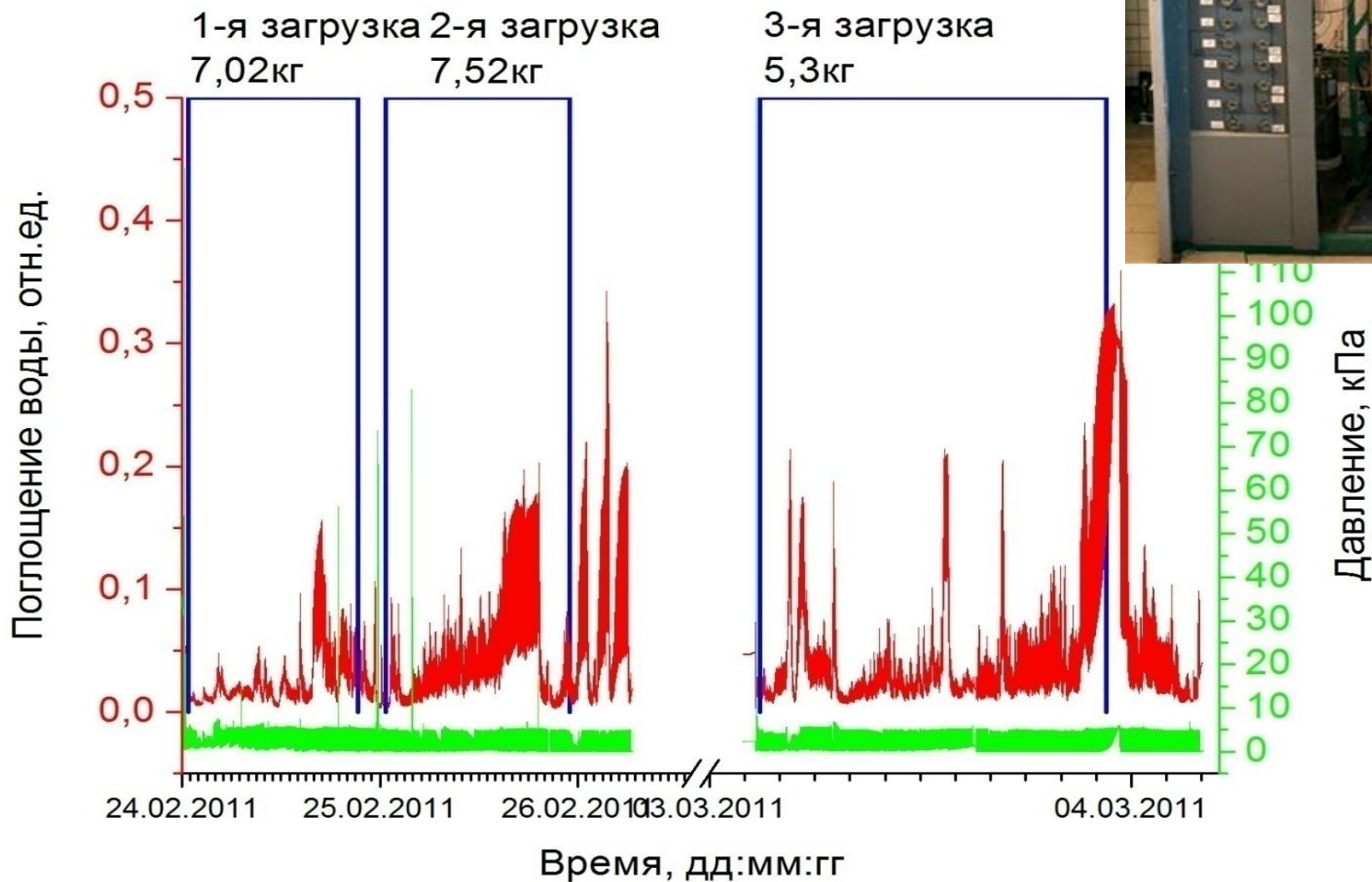
# Оптимальные условия проведения анализа



# Схема установки измерения концентрации воды в аммиаке с параллельными отборами

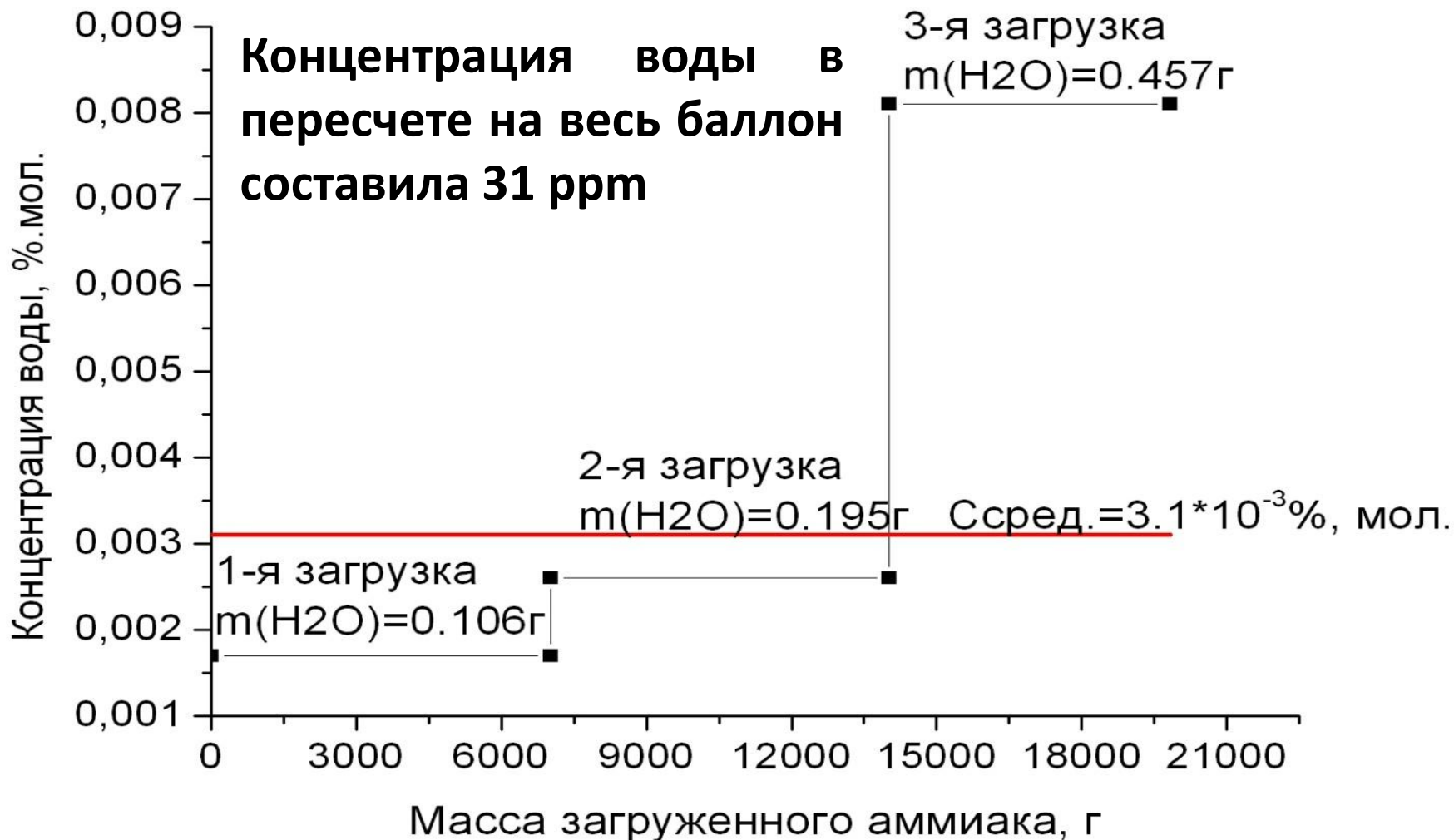


# «Аммиак технический»

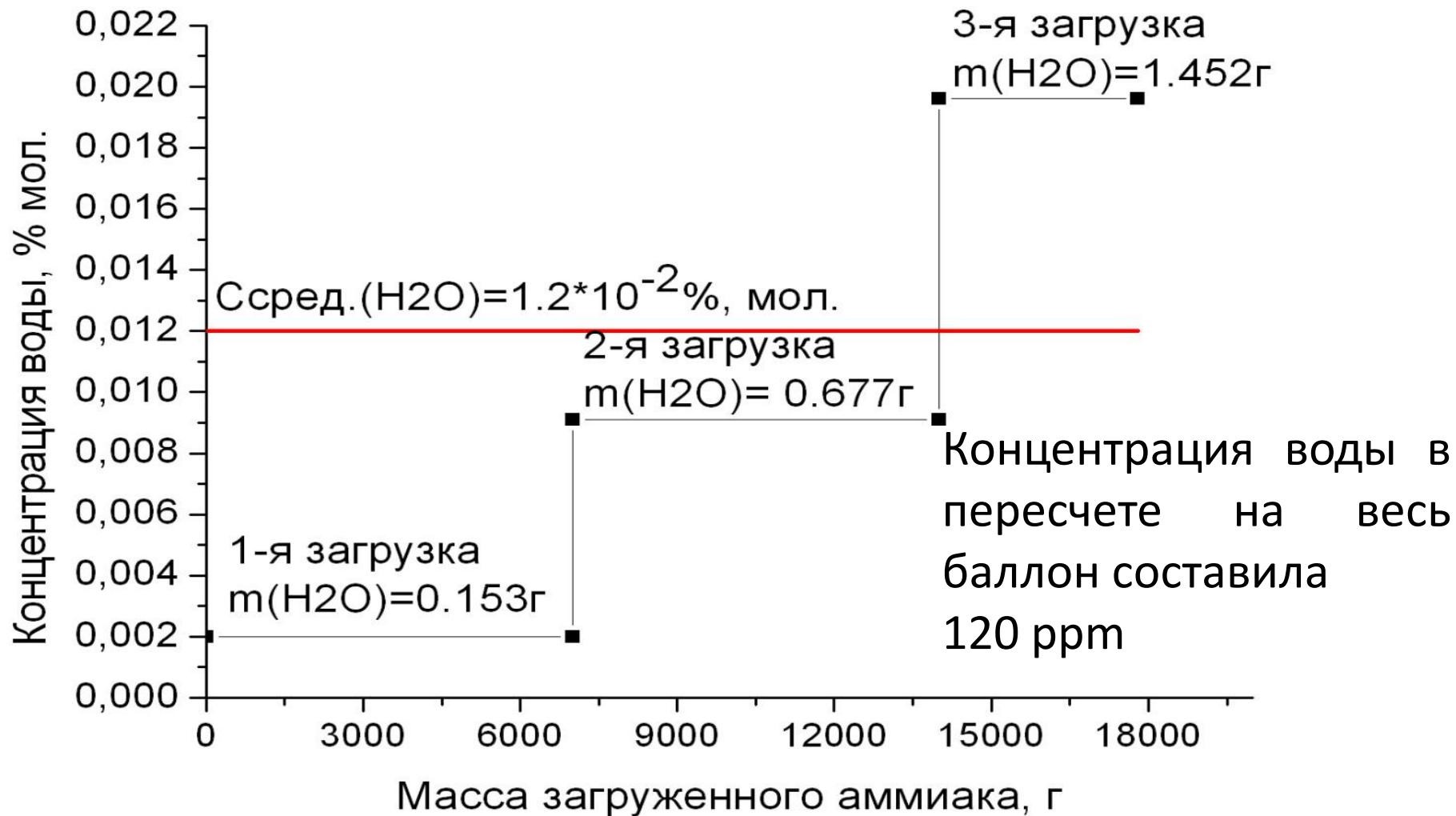




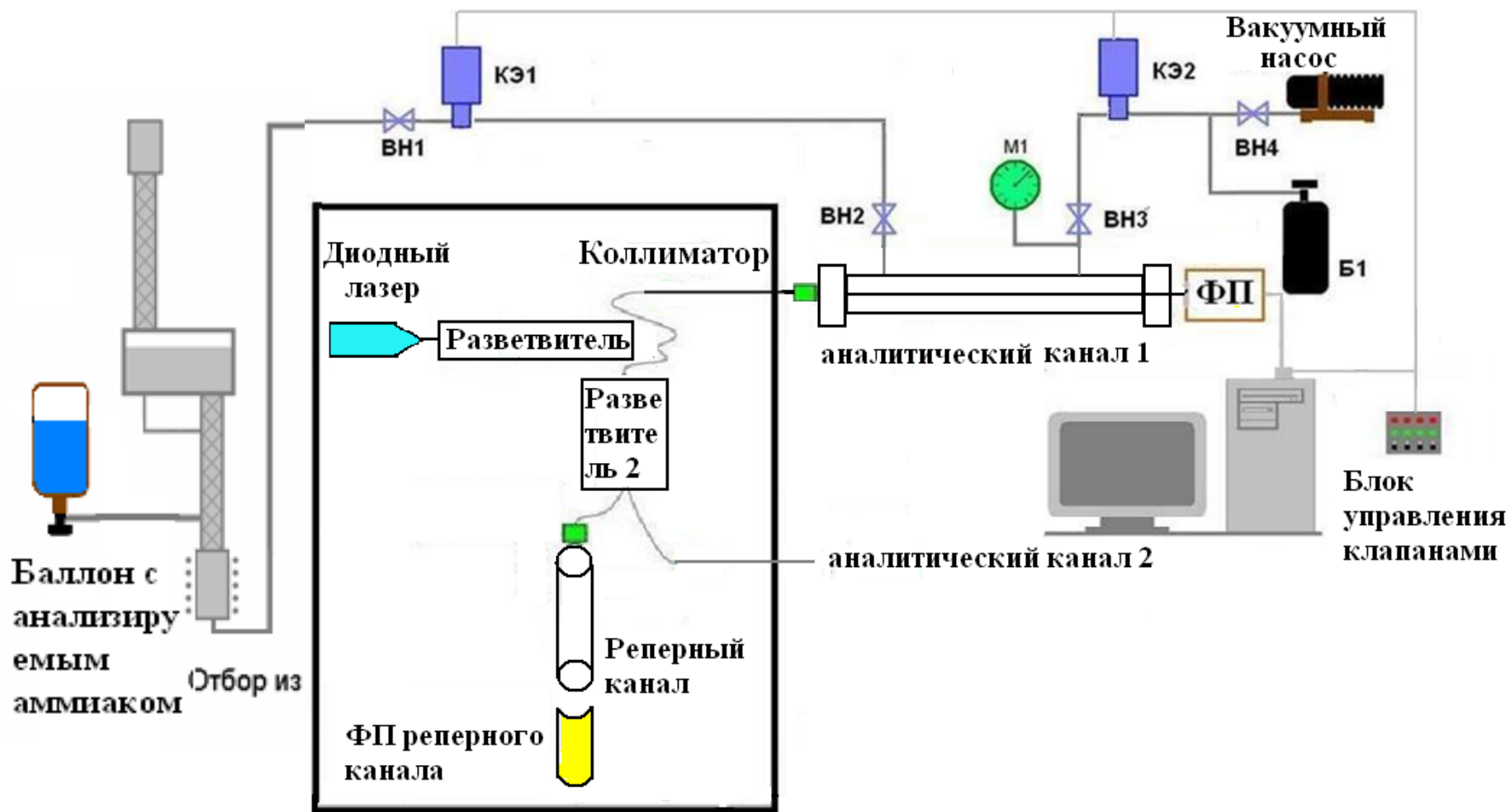
# Изменение концентрации воды от массы аммиака загруженного из баллона «Аммиак технический-1»



# Изменение концентрации воды от массы аммиака загруженного из баллона «Аммиак технический-2»



# Схема установки для анализа высокочистого аммиака на содержание воды методом концентрирования на ректификационной колонне

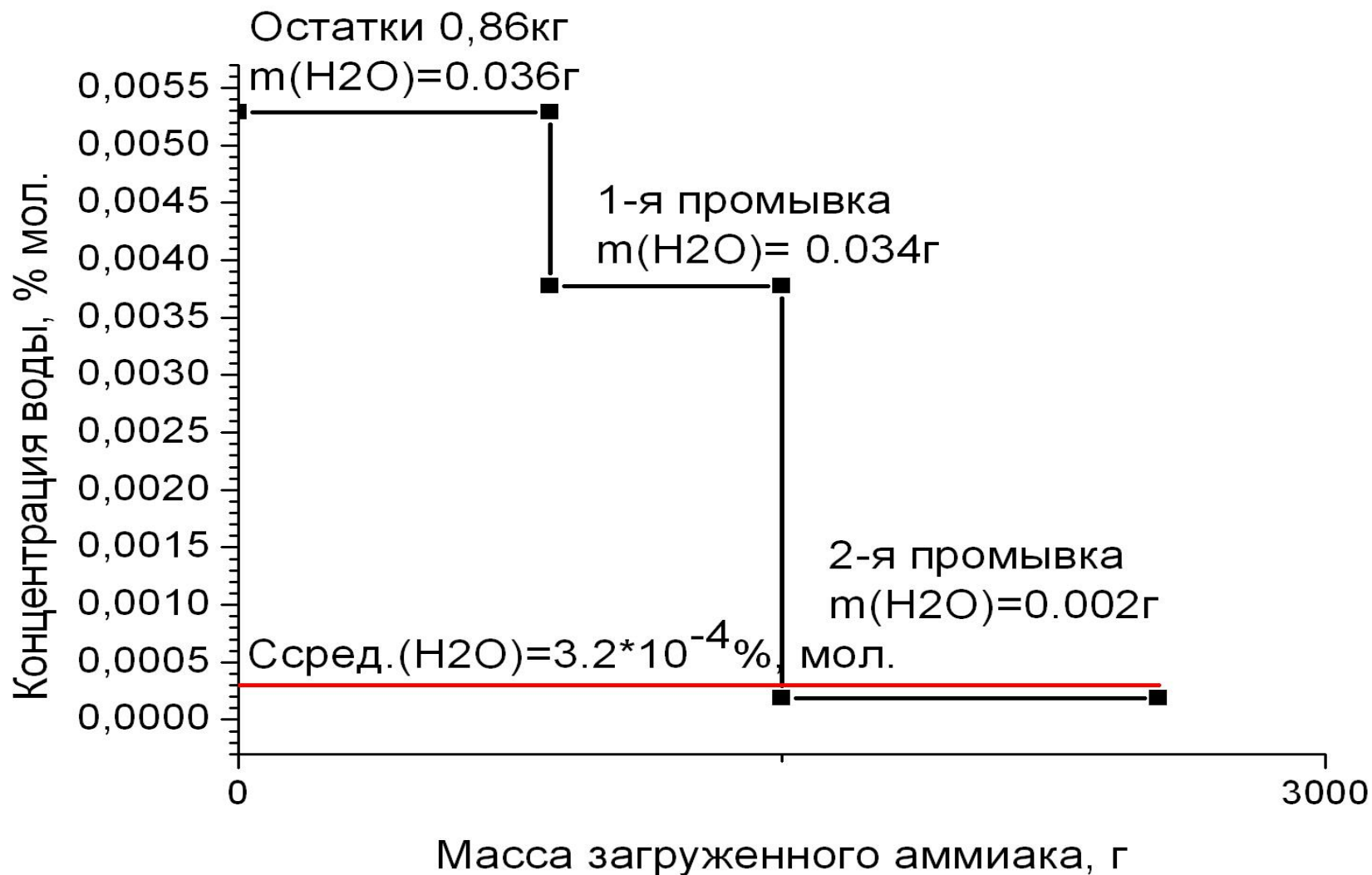




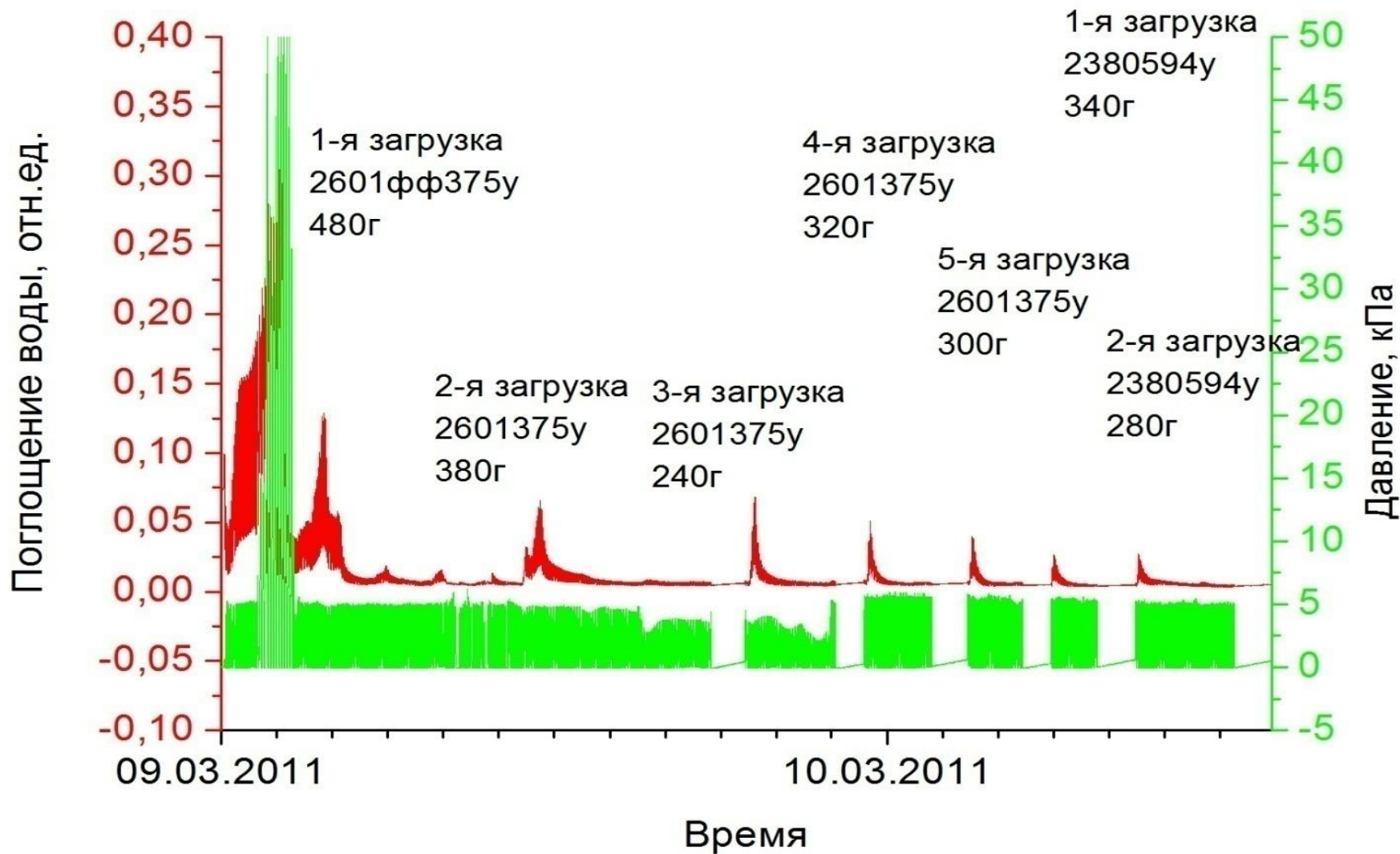
# Аммиак используемый в процессе осаждения нитрида галлия



# Аммиак используемый в процессе осаждения нитрида галлия

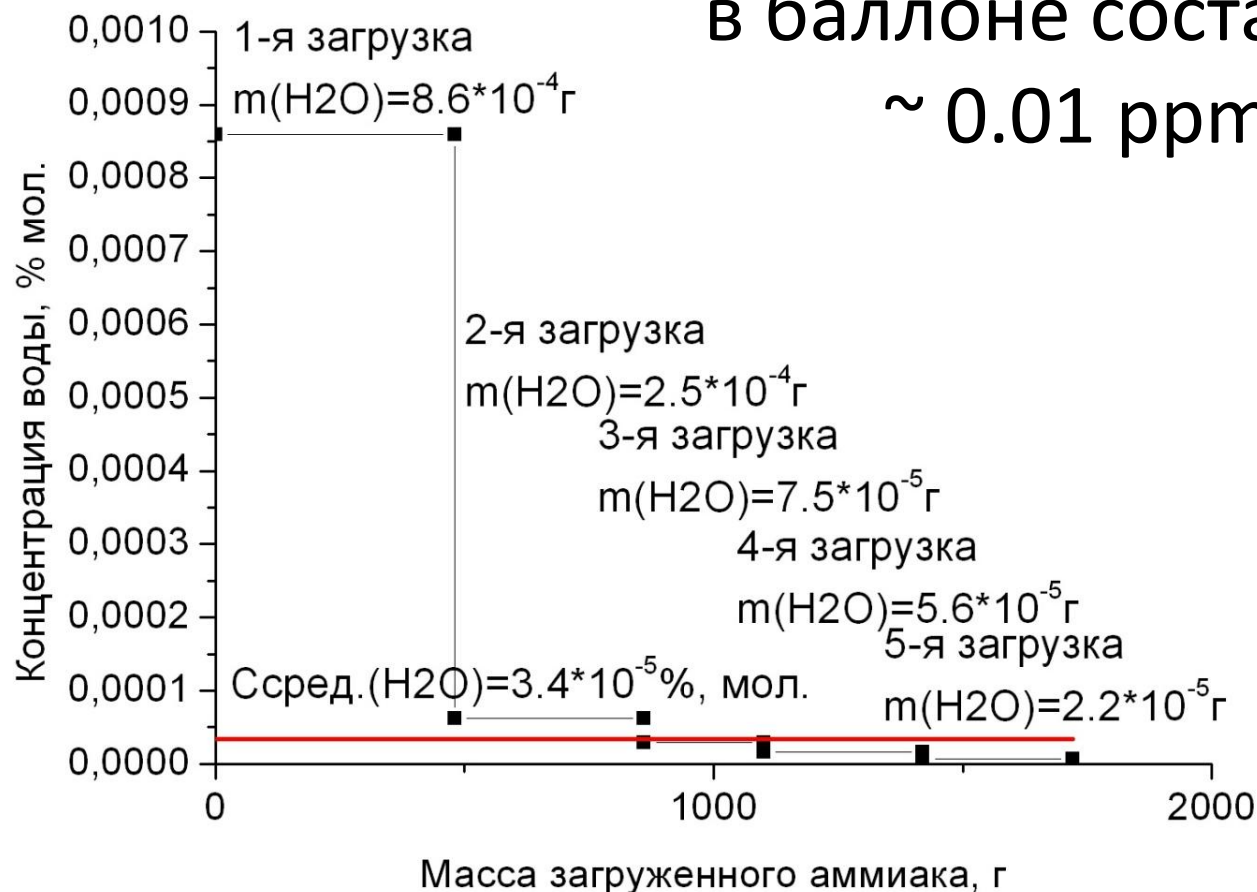


# Анализ ректификата на содержание воды



# Результат анализа аммиака-ректификата

Концентрация воды  
в баллоне составила  
 $\sim 0.01$  ppm



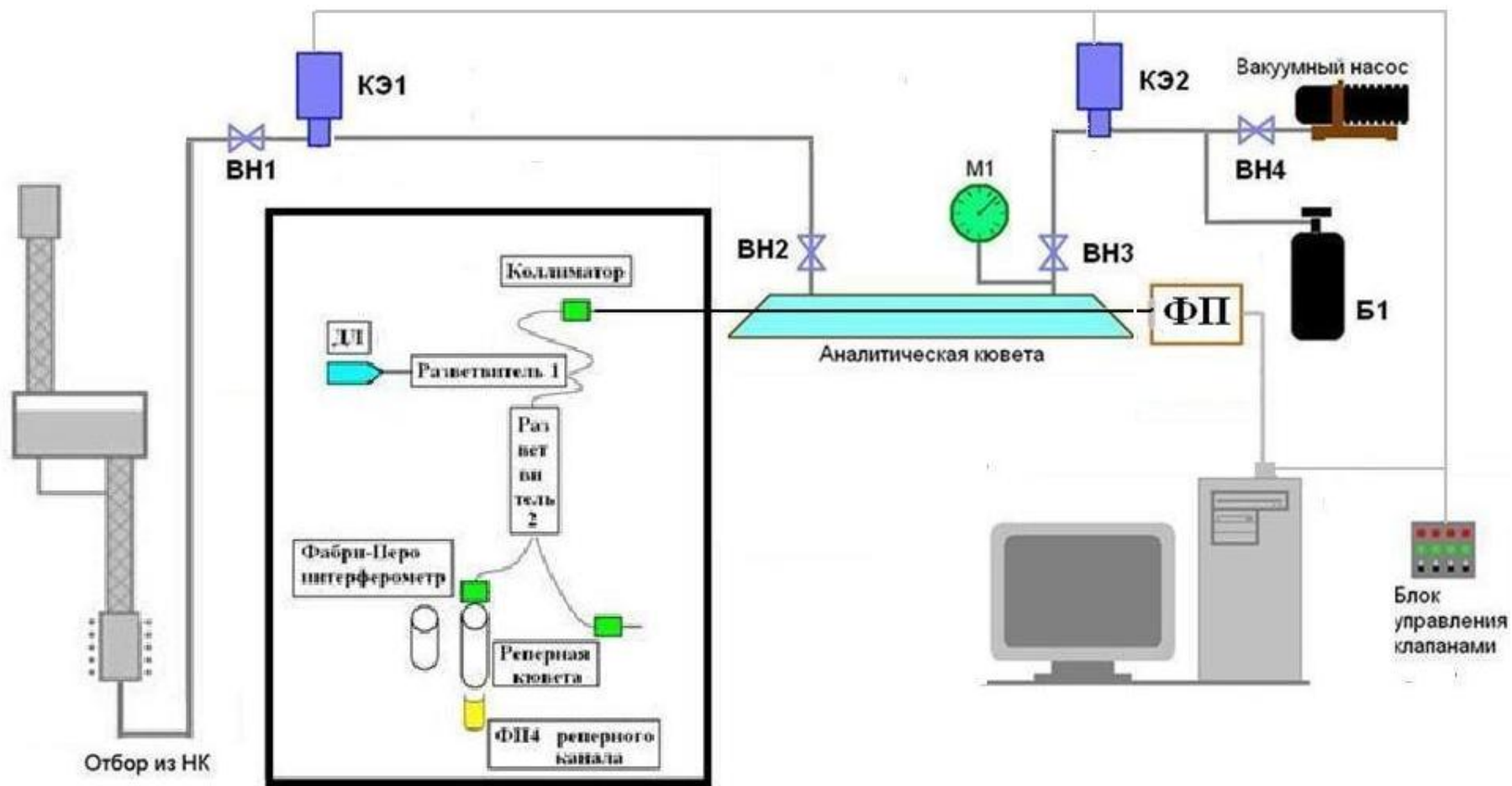
# Вывод:

- Прибор ДЛС с данной системой позволяет определять содержание воды уровне 0.01ppm.

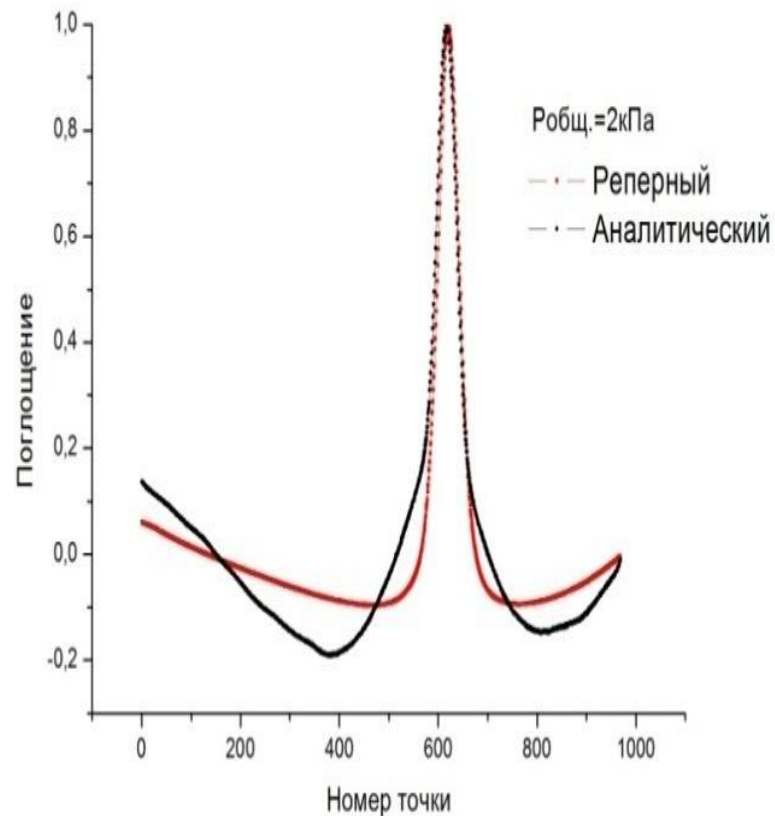
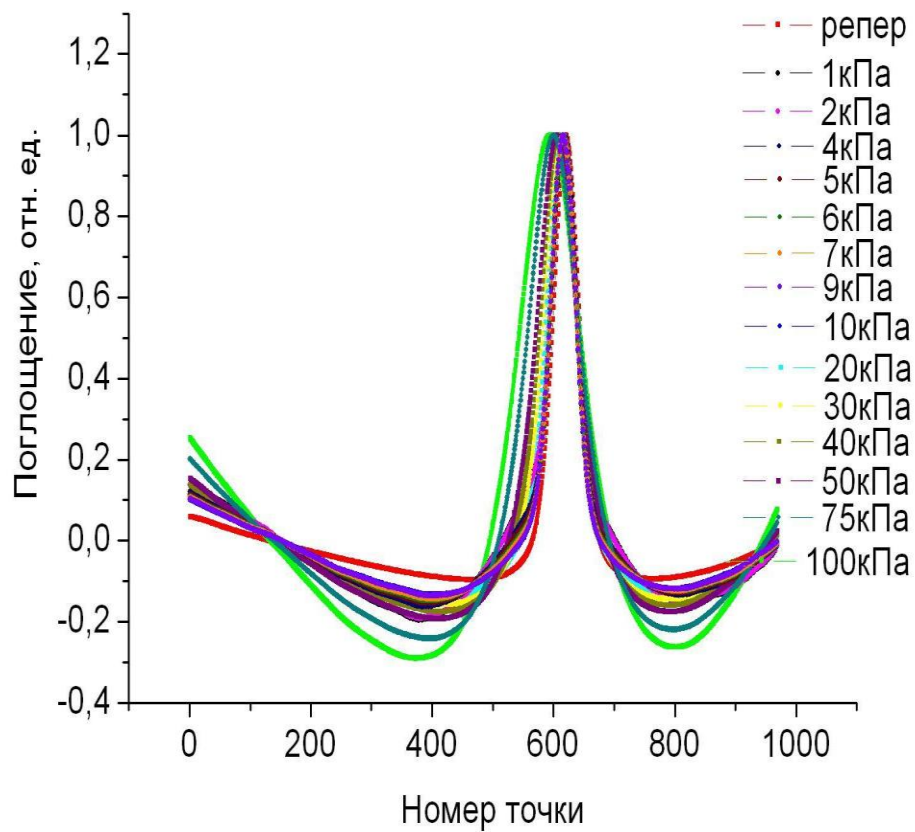
## Выводы

- Проведены экспериментальные исследования о возможности применения метода диодно-лазерной спектроскопии для анализа воды в ходе очистки аммиака.
- Установлено, что на точность измерения низких концентраций воды в аммиаке основное влияние оказывает давление в аналитической кювете и сорбция воды на поверхности кюветы.
- В ходе проведенных испытаний подобраны оптимальные условия проведения анализа.
- Проведена оценка содержания воды в различных образцах аммиака.
- Получен высокочистый аммиак с использованием диодно-лазерной спектроскопии для анализа аммиака на содержание паров воды.

# Схема установки измерения концентрации воды в аммиаке без параллельных отборов

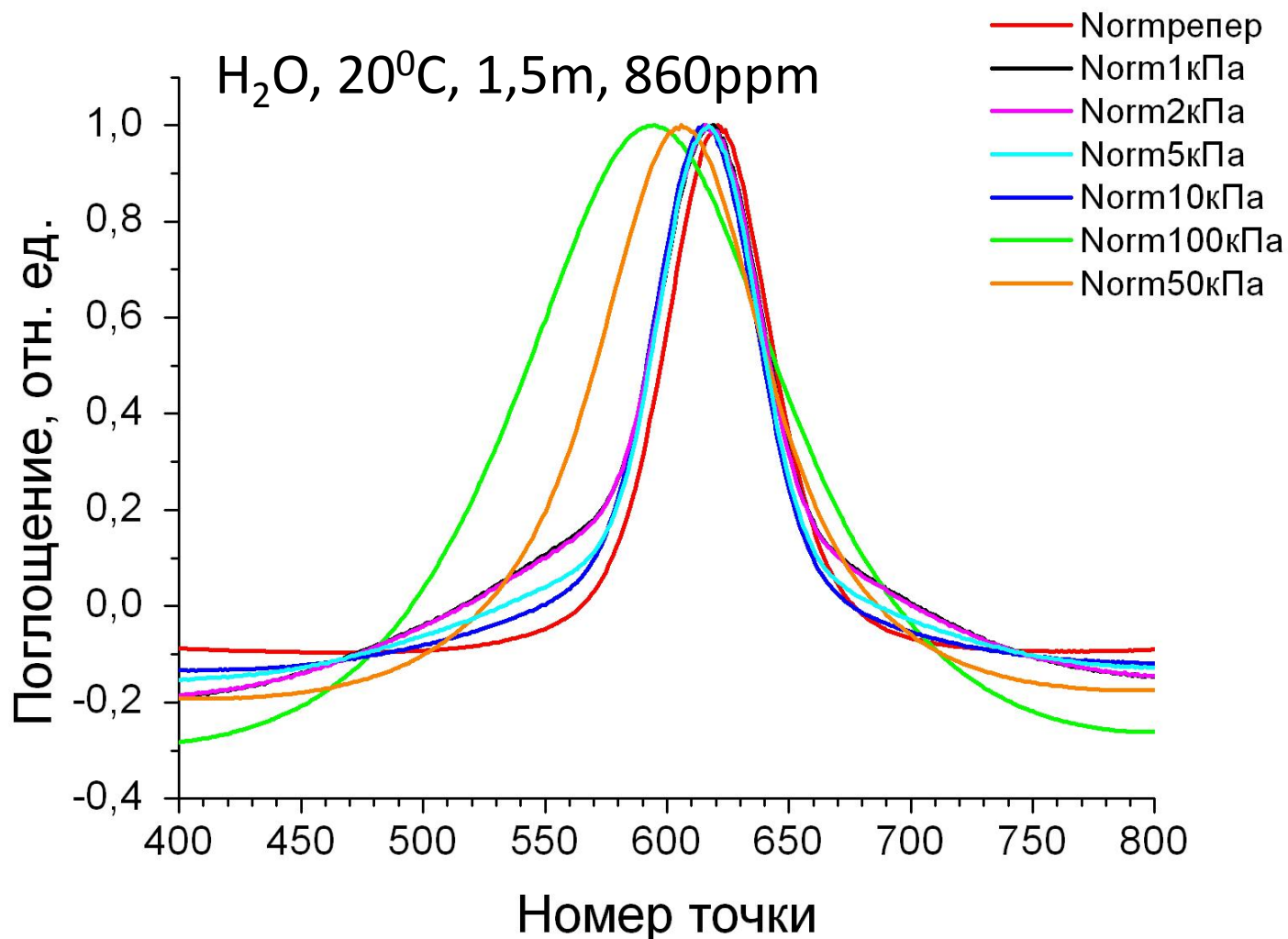


# Изменение ширины линии поглощения воды от общего давления смеси “аргон – пары воды”

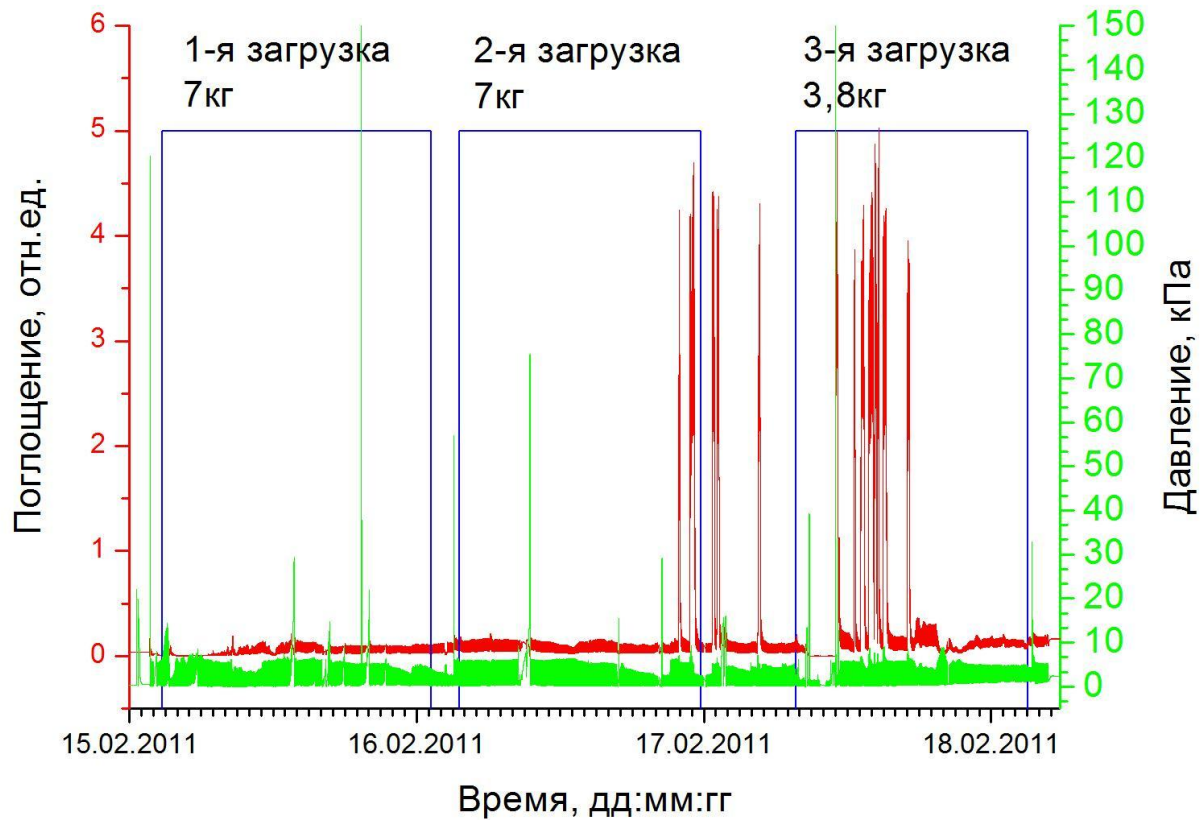




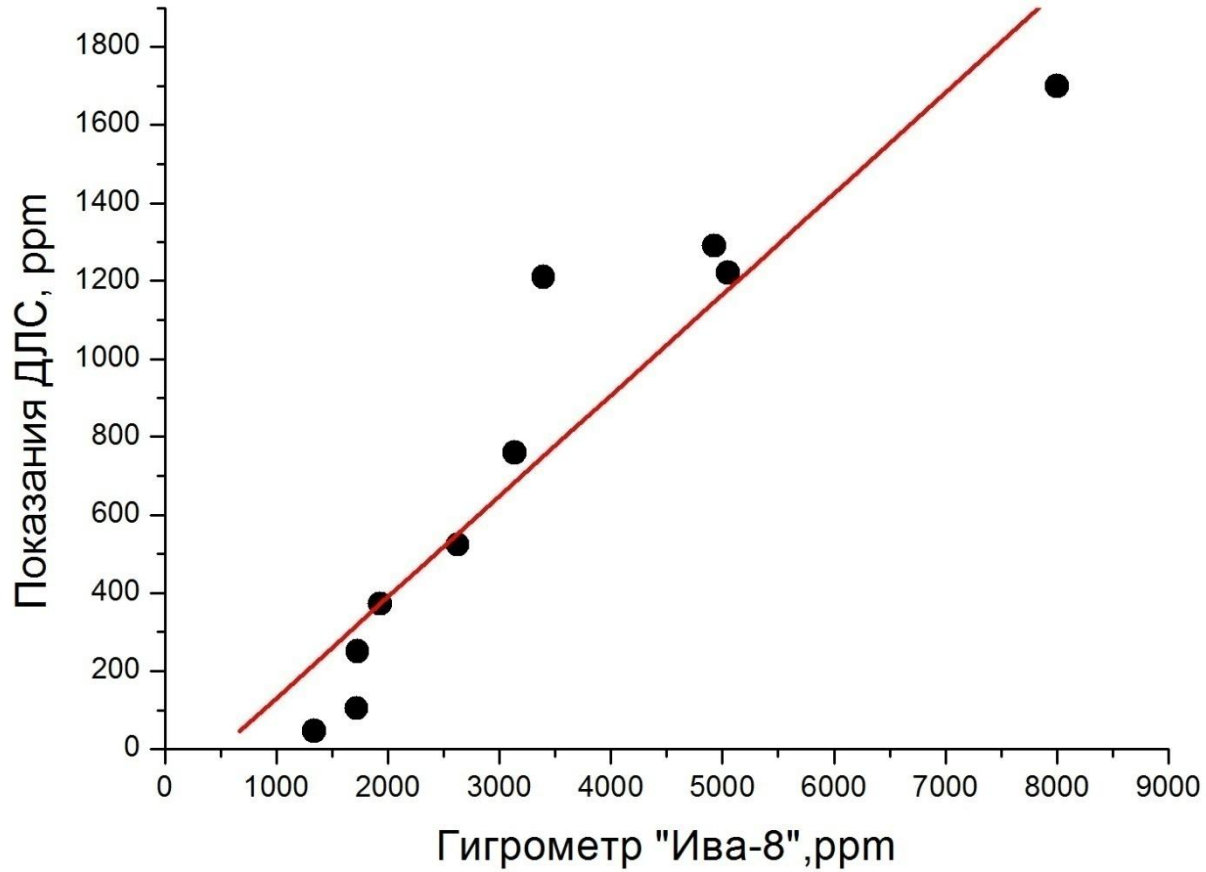
# Изменение ширины линии поглощения воды от общего давления смеси “аргон – пары воды”

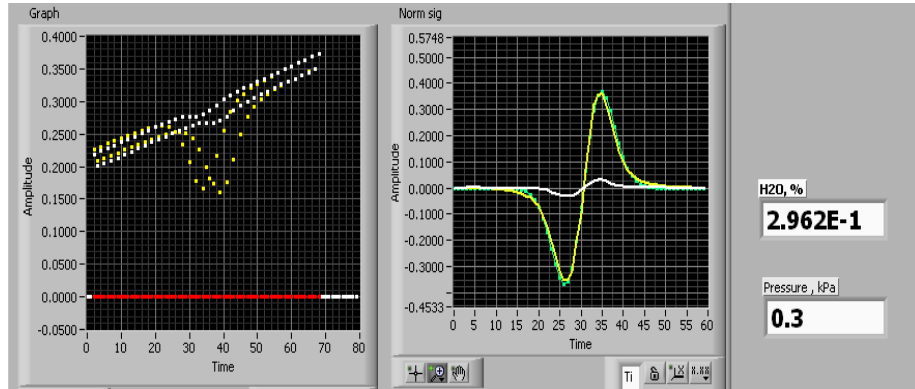
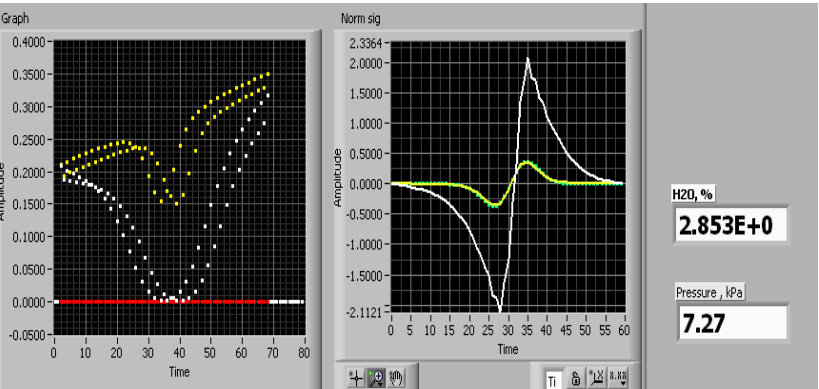
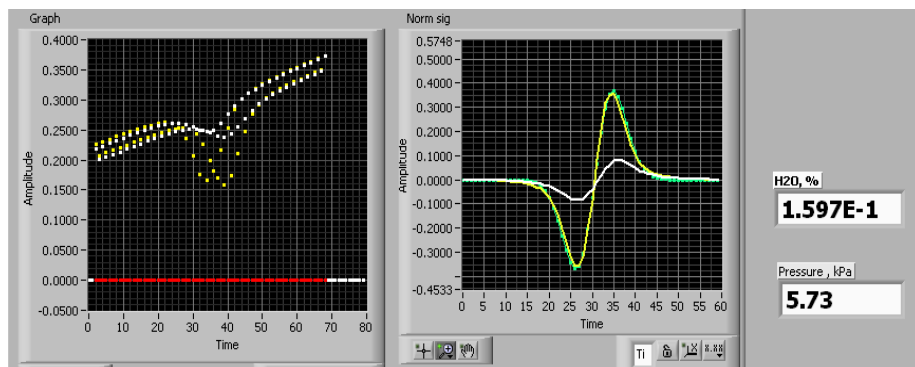
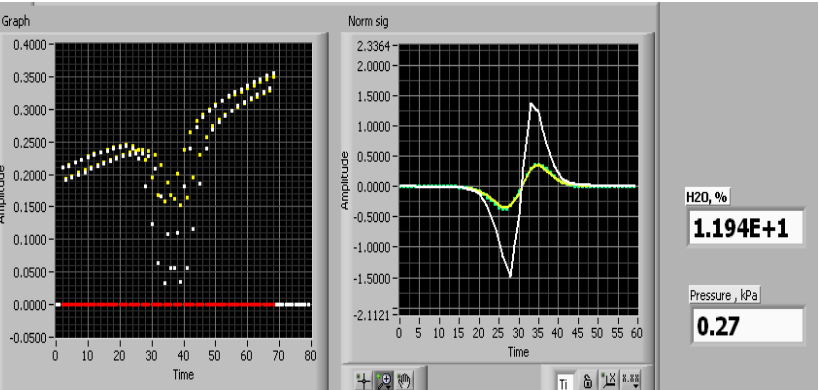
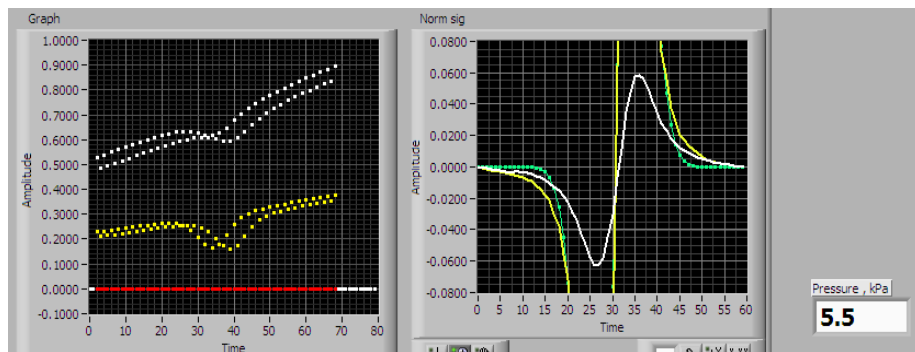
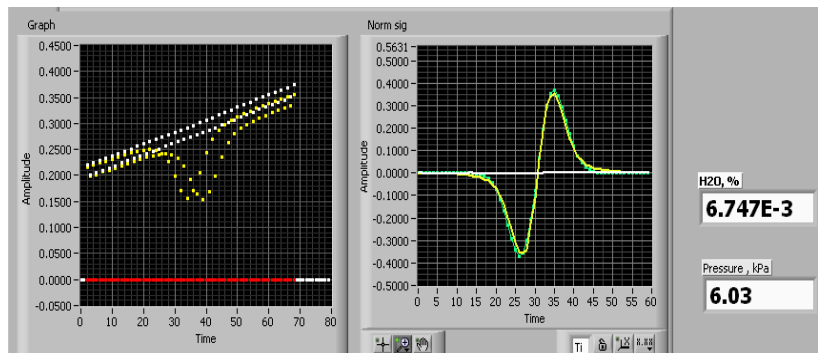


# «Аммиак технический»



# Показания ДЛС и Ива-8





# Литературные данные по аналитическому контролю аммиака на содержание воды различными методами

№	Метод контроля	Предел обнаружения, об. %
1	“Точка росы”	$(3\div 5)\times 10^{-2}$
2	Газовая хроматография	$5\times 10^{-3}$
3	Реакционная газовая хроматография	$1\times 10^{-4}$
4	Субмиллиметровая радиоспектроскопия	$1\times 10^{-5}$
5	Диодно-лазерная спектроскопия	$4\times 10^{-5}$

# Схема установки измерения концентрации воды в аммиаке без параллельных отборов

