

# 氟化氙化学激光器尾气有毒成分检测

闫顺华<sup>1,2</sup> 任伟艳<sup>1</sup> 孙艳宏<sup>1</sup> 景春元<sup>1</sup> 华卫红<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>中国人民解放军 63655 部队, 新疆 乌鲁木齐 841700)  
(<sup>2</sup>国防科学技术大学光电学院, 湖南 长沙 410073)

**摘要** 检测分析了工作环境中氟化氙(DF)化学激光器尾气中的有毒成分浓度。应用高斯烟气扩散正态方程模式,建立了实验条件下的气体扩散理论模型,计算不同风速下的尾气浓度,根据污染物的浓度时空分布,选定采样点。制定了大气中微量氟含量的采样测定方法,在激光器不同出光条件下采集不同工作区域的大气进行测定,对实验数据进行了分析,并与国家标准进行比对。结果表明,DF 激光器尾气排入大气中后,有毒成分在工作环境中有一定的残留,但浓度均在允许的安全范围内。

**关键词** 激光器;氟化氙激光器;尾气;检测;分析

中图分类号 TN248.5;O644.18

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP48.081203

## Toxic Ingredients Measurement in Exhaust Gas of DF Chemical Laser

Yan Shunhua<sup>1,2</sup> Ren Weiyan<sup>1</sup> Sun Yanhong<sup>1</sup> Jing Chunyuan<sup>1</sup> Hua Weihong<sup>2</sup>

<sup>1</sup>63655 Unit of PLA, Urumchi, Xinjiang 841700, China

<sup>2</sup>College of Opto-Electric Science and Engineering, National University of Defence Technology,  
Changsha, Hunan 410073, China

**Abstract** The toxic components concentration of the exhaust gas of DF chemical laser in the working environment is analyzed. By applying the Gaussian normal equation of gas diffusion, a gas diffusion model is established under the experimental conditions to calculate the wind speed under different gas concentrations. Based on temporal and spatial distribution of the concentration of pollutants, the sampling points are selected, and the atmospheric sampling of trace fluoride method is developed. The gas under different conditions in different regions are measured. Then the experimental data are analyzed and compared with the national standard. The results show that, after the exhaust gas of DF chemical laser is expelled into the atmosphere, toxic ingredients in their working environment have some residue, but the concentration is in the security permitted range.

**Key words** lasers; DF chemical laser; exhaust gas; measurement; analysis

**OCIS codes** 120.1880; 140.1550; 350.3450

## 1 引言

根据氟化氙(DF)激光产生的化学机理,DF 激光器尾气中的有毒成分主要是 DF、HF 等气体<sup>[1~4]</sup>,在激光器实际运行过程中,吸收塔内气流速度较快,不仅增加了压力损失,而且使气体分子与吸附剂接触时间过短,不利于气体的吸附,因此激光器的尾气得不到有效净化,绝大部分的有毒气体通过真空泵直接排入大气,对工作环境造成污染。如果在工作环境中,人体氟化物摄入过多,不仅会导致氟骨病,还会引起鼻黏膜、喉气管炎等呼吸道疾病,以及造成胃、肠、心脏等器官的损伤,并进一步导致癌变<sup>[5]</sup>。因此,本文在激光器出光之后,对操作人员工作区域内 DF 激光器的尾气浓度进行了检测和分析,以判定是否超标。

收稿日期: 2010-12-01; 收到修改稿日期: 2011-02-22; 网络出版日期: 2011-07-21

作者简介: 闫顺华(1972—),女,工程师,主要从事化学激光器技术方面的研究。E-mail: shhyan\_1972@163.com

## 2 工作环境污染状况理论预测

根据工作环境情况,应用高斯烟气扩散正态方程模式,建立实验条件下的气体扩散理论模型。

### 2.1 关于点源扩散的高斯模式的几点假定

对于点源扩散的高斯模式,大致遵循以下几点假定<sup>[6,7]</sup>:1)污染物浓度在  $y, z$  轴上的分布符合高斯分布(正态分布);2)在全部空间中风速是均匀,稳定的;3)源强是连续均匀的;4)在扩散过程中污染物质质量是守恒的。在这些假定的条件下,下风方任一点  $(x, y, z)$  的污染物平均浓度分布函数可表示为

$$c(x, y, z) = A(x) \exp(-ay^2) \exp(-bz^2). \quad (1)$$

从而高斯模式下的点源排放浓度分布为

$$c(x, y, z) = \frac{q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left[-\left(\frac{y^2}{2\sigma_y^2} + \frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right)\right]. \quad (2)$$

由于地面对污染物的反射作用,对(2)式进行修正(将点源对于地面作镜像),结果为<sup>[8]</sup>

$$c(x, y, z, H) = \frac{q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \left\{ \exp\left[-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\}. \quad (3)$$

由此模式可求出下风向任一点的污染物浓度。

在小风( $1.5 \text{ m/s} > u > 0.5 \text{ m/s}$ ,  $u$  指风速)和无风( $u < 0.5 \text{ m/s}$ )情况下,一般采用下式计算地面任意一点  $(x, y)$  的浓度<sup>[9]</sup>,

$$\left\{ \begin{array}{l} c(x, y) = \frac{2q}{(2\pi)^{3/2} \gamma_{02} \eta} \cdot G \\ \eta^2 = \left(x^2 + y^2 + \frac{\gamma_{01}^2}{\gamma_{02}^2} \cdot H_c^2\right) \\ G = \exp\left[-u^2 / (2\gamma_{01}^2)\right] \cdot [1 + \sqrt{2\pi} \cdot \text{sexp}(s^2/2) \cdot \Phi(s)], \\ \Phi(s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^s \exp(-t^2/2) dt \\ s = \frac{ux}{\gamma_{01} \eta} \end{array} \right. \quad (4)$$

### 2.2 扩散浓度计算及分析

根据气体扩散理论模型,计算不同风速、不同位置处的氟化物浓度,结果如表1所示。理论计算数据分析表明:1)DF激光器尾气中有毒成分在工作环境中有一定残留;在理想状态,即风速为 $0.5 \text{ m/s}$ 时,尾气扩

表1 DF激光器尾气扩散质量分数

Table 1 Diffusion mass fraction of the exhaust gas of the DF chemical laser

Wind speed / (m/s)	Sites	Distance from ground / m	Distance from chimney / m	Mass fraction of fluoride / (mg/m <sup>3</sup> )
1.0	Site 1	10.1	53.8	0.201
	Site 2	1.5	27.4~60	0.119
	Site 3	1.5	200~456	0.089
	Site 4	1.5	96~100	0.176
	Site 5	1.5	250~300	0.195
highest mass fraction of the 1.5 m distance from the ground: 0.177 mg/m <sup>3</sup> , distance from the chimney: 145 m				
0.5	Site 1	10.1	53.8	0.216
	Site 2	1.5	27.4~60	0.187
	Site 3	1.5	200~456	0.115
	Site 4	1.5	96~100	0.205
	Site 5	1.5	250~300	0.197
highest mass fraction of the 1.5 m distance from the ground: 0.206 mg/m <sup>3</sup> distance from the chimney: 74 m				

散到环境中后,氟化物质量分数在  $0.115\sim 0.216\text{ mg/m}^3$  范围内,随着风速的增大,有毒成分在工作环境中的质量分数逐渐变小;2)正下风方,距地面  $1.5\text{ m}$  高度,DF 激光器尾气中有毒成分最大质量分数点落在距离烟囱  $74\sim 145\text{ m}$  的范围内,质量分数值在  $0.177\sim 0.206\text{ mg/L}$  之间,一般工作人员比较密集的地方都在地面有毒成分最大浓度点的范围内。

### 3 DF 激光器尾气中有毒成分的测定

#### 3.1 工作原理

以饱和甘汞电极为参比电极,氟离子选择电极为指示电极,与测量溶液一起构成一个完整的测量电池<sup>[10]</sup>。测量过程中,组成  $\text{F}^-$  选择性电极的 LaF 单晶膜只有  $\text{F}^-$  通过时才能产生一定的电位,此电位与离子活度的关系遵守 Nernst 公式

$$E = E_0 - 2.303 \frac{RT}{F} \lg C_{\text{F}^-}, \quad (5)$$

式中  $C_{\text{F}^-}$  为溶液中  $\text{F}^-$  的浓度, $E$  为溶液中相应于  $C_{\text{F}^-}$  产生的电位, $E_0$  为标准电位, $R$  是气体常数, $T$  是绝对温度, $F$  是法拉第常数。作  $E\sim\lg C_{\text{F}^-}$  图,根据测得的电位值可由图求出对应的  $\text{F}^-$  浓度。

#### 3.2 测定方法与步骤

将氟离子选择电极与甘汞电极,数字电压表连接好,根据表 2 分别依次将不同浓度的氟标准溶液及  $0.1\text{ mol/L}$  的 NaOH 溶液和总离子强度缓冲溶液混合于杯中放在磁力搅拌器上,电极插入被测溶液中,搅拌  $10\text{ min}$ ,于静止状态下读取电位值,用半对数坐标纸,以对数格度为横坐标,表示  $\text{F}^-$  浓度的对数值,普通格度为纵坐标,表示电位值,绘制标准曲线,标准曲线如图 1 所示。

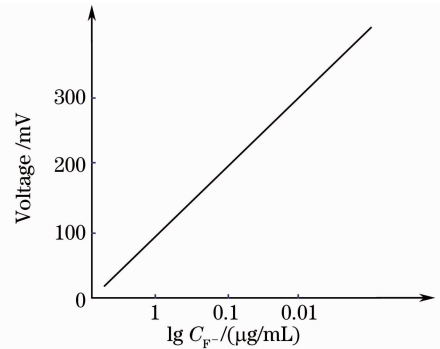


图 1 标准曲线

Fig. 1 Standard curve

表 2 制作标准曲线时,各种溶液的配制量及实测值

Table 2 Preparation and actual measurement of different solution

Number	Total vol /mL	Buffer /mL	Standard solution		0, 1M NaOH solution /mL	Total of $\text{F}^- /(\mu\text{g/mL})$	Electric potential /mV
			$C_{\text{F}^-} /(\mu\text{g/mL})$	mL			
1	20	10	0	0	10	0	303
2	20	10	1	0.2	9.8	0.01	297.9
3	20	10	1	0.4	9.6	0.02	294
4	20	10	1	1.0	9.0	0.05	287.8
5	20	10	10	0.2	9.8	0.10	285.9
6	20	10	10	0.4	9.6	0.20	276.4
7	20	10	10	1.0	9.0	0.50	259.8
8	20	10	100	0.2	9.8	1.00	244.8
9	20	10	100	0.4	9.6	2.00	228
10	20	10	100	1.0	9.0	5.00	205.9
11	20	10	100	2.0	8.0	10.00	187.9

先在  $6.4\text{ L}$  的圆底烧瓶内装入  $100\text{ mL}$   $0.1\text{ mol/L}$  NaOH 吸收液,然后用小型真空泵将圆底烧瓶内的压力调整到  $1.7\text{ kPa}$  以下,待激光器出光后,将进气活塞打开,取工作环境中的气体至常压,然后不断摇动瓶子约  $5\text{ min}$  以上,使瓶内的 HF 气体与碱液长时接触,吸收充分后,从烧瓶中吸取  $30\text{ mL}$  待测液,再加  $30\text{ mL}$  缓冲溶液。置于  $90\text{ mL}$  塑料杯内,测定其电位值,根据标准曲线查出总含氟量,然后进行计算。

可根据下式求出指定地点大气中的含氟量

$$C_{\text{F}^-} (\mu\text{g/L}) = \frac{A \times C_1}{C_a}, \quad (6)$$

式中  $A$  是由标准曲线查得的含氟量,  $C_1$  是加入吸收液的体积,  $C_a$  是采样瓶的体积。

### 3.3 工作环境中氟化物含量的测定数据

根据理论模型中分析的污染物浓度时空分布和工作环境中操作人员的聚集程度等, 选定浓度较大且靠近操作人员工作岗位较近的地点为实际采样测量点。实际测定数据如表 3 所示。

表 3 工作环境各点空气中氟化物含量的测定数据

Table 3 Actual measurement of the different locations in the working environment

Sites	Electric potential /mV	Mass fraction of the solution /(mg/L)	Mass fraction of the fluoride in air /(mg/m <sup>3</sup> )	Error analysis
Site 1	296.0	0.0144	0.354	0.360±0.011
	295.8	0.0149	0.366	
Site 2	296.2	0.0139	0.341	0.354±0.031
	296.0	0.0144	0.354	
Group 1 Site 3	296.0	0.0144	0.354	0.360±0.011
	295.8	0.0149	0.366	
Site 4	298.0	0.0098	0.241	0.268±0.050
	297.0	0.0120	0.295	
Site 5	295.8	0.0149	0.366	0.369±0.005
	295.7	0.0151	0.371	
Site 1	296.2	0.0139	0.341	0.318±0.042
	297.0	0.0120	0.295	
Site 2	295.2	0.0164	0.403	0.410±0.013
	295.0	0.0170	0.417	
Group 2 Site 3	294.8	0.0175	0.430	0.424±0.012
	295.0	0.0170	0.417	
Site 4	295.2	0.0164	0.403	0.385±0.034
	295.8	0.0149	0.366	
Site 5	295.8	0.0149	0.366	0.362±0.007
	295.9	0.0146	0.358	

remark: believe level 95%, freeness 2, inclusion factor 4.3

## 4 结 论

实际测定数据表明, 工作环境中氟化物的质量分数在(0.268±0.050)~(0.424±0.012)mg/L 范围内, 随着实验出光时间的增长, 各点浓度变大; 由于测量值为各测量点大气中较大浓度时刻的瞬时值, 理论计算为半小时内平均值, 因此实测值与理论值略有差异。在一个工作日内, 工作地点在任何时间的氟化物质量分数上限为 2 mg/L。与该上限值比对分析, 理论计算结果与实际测定数据均表明工作环境中氟化物的浓度不超标, 均在允许的安全范围内。分析结果表明, DF 激光器尾气排入大气后, 有毒成分在工作环境中有一定的残留, 但不会对操作人员造成伤害。

## 参 考 文 献

- 1 Su Yi, Wan Ming. High Energy Laser System[M]. Beijing: Defense Industry Press, 2004  
苏毅, 万敏. 高能激光系统[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004
- 2 Sang Fengting, Zhou Dazheng, Jing Yuqi. Chemical Laser[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000  
桑凤亭, 周大正, 金玉奇. 化学激光[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000
- 3 K. A. Truesdell, S. E. Lamberson, G. D. Hager. Phillips laboratory COIL technology overview[C]. AIAA, 1992; 92-3003
- 4 L. E. Wilson. Deuterium fluoride CW chemical laser[C]. AIAA, 1994; 94-76344
- 5 R. W. F. Grouse, J. F. Brantec. Chemical Laser Manual[M]. Yin Houming Transl. Beijing: Science Press, 1987

- 格罗斯, 博特. 化学激光手册[M]. 尹厚明 译. 北京: 科学出版社, 1987
- 6 J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird. Molecular Theory of Gases and Liquids[M]. New York: Wiley & Sons, 1954
- 7 Robert E. Waldo. Advanced CW hydrogen fluoride chemical laser performance[C]. *SPIE*, 1993, **1871**: 252~264
- 8 The State Environmental Protection Agency. HJ2, 2-2008 Atmospheric environmental impact assessment technical guideline [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2008
- 国家环境保护局. HJ2. 2-2008 大气环境影响评价技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008
- 9 Hao Jiming, Ma Guangda. Air Pollution Control Engineering[M]. Beijing: Higher Education Press, 1999
- 郝吉明, 马广大. 大气污染控制工程[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999
- 10 The State Environmental Protection Agency. HJ481-2009 Environment Air, Measurement the Concentration of Fluoride [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2009
- 国家环境保护局. HJ481. 2009 环境空气氟化物的测定[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009