

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-11-26-30>

КОНТРОЛЬ СОСТАВА И УТИЛИЗАЦИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ЭКСИМЕРНЫХ ЛАЗЕРОВ

© Анна Сергеевна Кузнецова^{1*}, Георгий Михайлович Мочалов¹, Сергей Сергеевич Суворов²

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24; *e-mail: ann19ya@yandex.ru

² ООО «Фирма «ХОРСТ», Россия, 117545, Москва, ул. Подольских курсантов, 3.

*Статья поступила 18 апреля 2019 г. Поступила после доработки 9 августа 2019 г.
Принята к публикации 25 сентября 2019 г.*

Описана методика анализа фторсодержащих газовых смесей для эксимерных лазеров, которая позволяет определять от 0,1 до 5 % мол. фтора с относительной погрешностью не более 6 % и представлена установка для контроля состава этих смесей. В промышленности фтор из газообразных отходов удаляют с помощью оксида алюминия. В связи с этим в работе была определена адсорбционная активность оксида алюминия по отношению к элементному фтору, рассчитанное значение которой в предположении мономолекулярной адсорбции составило 0,255 г/г, однако ее экспериментально измеренное значение оказалось на два порядка величины меньше. Вероятно, это связано с низкой адсорбционной активностью поверхности оксида алюминия. Для активации поверхности адсорбента были опробованы галогенсодержащие активаторы — бромид и йодид калия, которые взаимодействуют со фтором, превращая его в нелетучий фторид калия и свободный бром или йод. Эти компоненты хорошо адсорбируются на оксиде алюминия, придавая ему желтую или бурю окраску. Экспериментально установлено, что происходит именно активация поверхности адсорбента, поскольку емкость активированного сорбента в 15 раз превышает количество фтора, связанного за счет химической реакции, а суммарная адсорбционная емкость оксида алюминия возрастает в 80 раз по сравнению с неактивированным адсорбентом.

Ключевые слова: газовые смеси; эксимерные лазеры; контроль состава; экологическая безопасность; активация адсорбента; адсорбционная емкость; адсорбция фтора; оксид алюминия.

ANALYSIS OF THE COMPOSITION AND UTILIZATION OF FLUORINE-CONTAINING GAS MIXTURES FOR EXCIMER LASERS

© Anna S. Kuznetsova^{1*}, Georgy M. Mochalov¹, Sergey S. Suvorov²

¹ Nizhny Novgorod State Technical University, 24 Minina st., Nizhny Novgorod, 603950, Russia; *e-mail: ann19ya@yandex.ru

² HORST, Ltd., 3 Podolskikh kursantov st., Moscow, 117545, Russia.

Received April 18, 2019. Revised August 9, 2019. Accepted September 25, 2019.

A technique for analysis of fluorine-containing gas mixtures for excimer lasers, which provides fluorine determination in the range of 0.1 – 5 % mol. with a relative error of less than 6 % is presented along with an installation intended for the composition control of the aforementioned mixtures. Known industrial processes of removing fluorine from gaseous wastes suggest using of active alumina. We measured the adsorption capacity of alumina with respect to elemental fluorine, however, the measured value turned out to be two orders of magnitude less than the theoretical value calculated under the assumption of monomolecular adsorption (0.255 g F/1 g of adsorbent) which can be attributed to a low adsorption activity of the alumina surface. To activate the adsorbent surface, halogen-containing activators — potassium bromide and potassium iodide — were tested, which interact with fluorine, turning it into non-volatile potassium fluoride and free bromine or iodine. These components are well adsorbed on alumina, giving it a yellow or brown color. Activation of the adsorbent surface is proved experimentally, since the capacity of the activated sorbent is fifteen times as much the amount of fluorine bound by a chemical reaction, and the total adsorption capacity of aluminum oxide increases by a factor of 80 compared with an inactive adsorbent.

Keywords: gas mixtures; excimer lasers; chemical analysis; environmental protection; activation of adsorbent; adsorption capacity; fluorine adsorption; aluminum oxide (alumina).

Введение

Эксимерные лазеры появились в начале 70-х годов прошлого века и среди других газовых лазеров заняли важную нишу в квантовой оптике. Благодаря малым длинам волн, находящимся в ультрафиолетовой области (от 120 до 350 нм), лазерный пучок может быть сфокусирован в пятно диаметром менее 1 мкм с высокой мощностью светового потока [1]. Это позволяет применять эксимерные лазеры в медицине, микроэлектронике и научных исследованиях, но для достижения желаемых характеристик приходится создавать сложные технологические системы для реализации накачки, использовать определенные конструкционные материалы для резонаторов, решать проблемы утилизации деградировавшей газовой смеси, а при приготовлении новой — контролировать ее состав с высокой точностью.

В эксимерных лазерах активной средой для генерации излучения являются смеси инертных газов и галогенов. Для получения необходимой длины волны излучения используют газовые смеси различного состава, содержащие от 0,1 до 5 % мол. фтора и гелий, неон или их смесь в качестве матричных компонентов [1, 2].

В процессе эксплуатации рабочее тело — газовая смесь — постепенно деградирует, что ухудшает стабильность генерации лазера. При достижении минимальной допустимой мощности излучения отработанную газовую смесь заменяют свежей из баллона после предварительной откачки вакуумным насосом газовой камеры. При этом токсичный фтор ($\text{ПДК}_{\text{р.з.}} = 0,03 \text{ мг/м}^3$ [3]) может попасть в воздух рабочей зоны и атмосферу. Очевидно, что с точки зрения экологии и безопасности эксплуатации лазера необходимо поглощать фтор из отработанной смеси.

Кроме того, для каждой модели эксимерного лазера используют смесь газов определенного состава, поэтому при производстве газовых смесей необходим контроль содержания компонентов. Если для смесей инертных газов их состав контролируют методами газовой хроматографии [4], то для определения фтора в смеси газов необходима разработка специальной аппаратуры и методики контроля.

В настоящей работе будут рассмотрены две проблемы:

- 1) контроль содержания фтора в газовой смеси для эксимерных лазеров;
- 2) поглощение фтора при утилизации деградировавшей газовой смеси.

Для решения поставленной задачи целесообразно рассмотреть состав наиболее часто применяемых фторсодержащих газовых смесей. Обычно активной средой для эксимерного лазера служат чистые инертные газы (аргон, ксенон или

криптон) с добавлением галогена [6]. В рабочее тело лазера также добавляют матричный газ, обычно — He с Ne. От состава используемой газовой смеси зависит длина волны лазерного излучения.

Как следует из литературных данных [1, 2], во многих смесях присутствует элементный фтор, воздействие которого на организм человека приводит к тяжелым заболеваниям, а при больших дозах (более $0,03 \text{ мг/м}^3$) — к летальному исходу [7].

Из литературы [8] известно, что для решения проблемы поглощения фтора из отходов анодного газа при производстве алюминия используют оксид алюминия. Это связано, во-первых, с его доступностью, а во-вторых, с высокой пористостью, что позволяет достаточно полно адсорбировать фтор и существенно уменьшить загрязнение атмосферы.

Проблема поглощения фтора при утилизации деградировавших газовых смесей для эксимерных лазеров в литературе не освещена, однако эта проблема актуальна, поскольку эксимерные лазеры с каждым годом применяют все шире.

В литературе также не удалось найти описание методики определения фтора в газовых смесях.

Представленная в работе [9] методика относится к определению фтора в воздухе. Она заключается в предварительном пропускании заданного количества воздуха через водный раствор йодида калия. Затем aliquоту раствора окрашивают с помощью йодокрахмальной реакции и титруют водным раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания. Однако предварительные эксперименты показали, что данный способ не позволяет полностью перевести фтор в раствор при его содержании в газе более 0,1 %. Идея химического преобразования фтора в йод с помощью йодида калия с дальнейшим определением йода титрованием была развита в настоящей работе для определения фтора в газовой смеси.

Экспериментальная часть

Для определения фтора в газовой смеси для эксимерных лазеров мы разработали установку, схема которой представлена на рисунке. Для дозирования газовой смеси использовали шестипортовый кран-дозатор. В одном из положений крана-дозатора газ идет по сплошным линиям (отбор пробы), а в другом — по пунктирным (анализ). По вспомогательной линии пропускали азот чистотой 99,99 %, содержащий не более 10^{-4} % мол. влаги. Объем дозы (линия в виде зигзага) составляет $26,8 \text{ см}^3$. Все детали и узлы, контактирующие со фтором, изготовлены из меди.

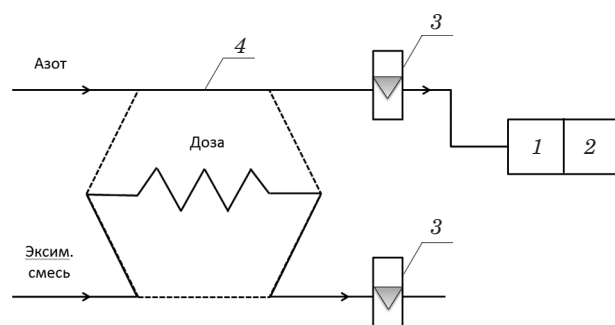


Схема экспериментальной установки для определения фтора в газовых смесях для эксимерных лазеров: 1 — трубка с увлажненными кристаллами йодида калия; 2 — емкость с водным раствором йодида калия; 3 — ротаметр; 4 — шестиportный кран-дозатор

Experimental setup for fluorine determination in gas mixtures for excimer lasers: 1 — tube filled by wet KI crystals; 2 — test-tube with KI water solution; 3 — flowmeter; 4 — 6-way valve

Она реагирует со фтором, но затем в результате образования на поверхности металла сплошной пленки фторида меди происходит ее пассивация и прекращается дальнейшее поглощение фтора из газовой смеси.

Ротаметры 3 предварительно градуировали по пенному ротаметру потоком азота. Подачу азота и анализируемой смеси осуществляли через регулирующие краны с потоком 20 и 50 мл/мин соответственно.

После установления потоков к установке подсоединяли стеклянную поглотительную трубку 1 с 0,5 г увлажненных кристаллов йодида калия, которую помещали в стеклянную емкость с 10 мл 5 %-ного водного раствора йодида калия, на выходе из трубки газ барботировали через раствор. В положении крана-дозатора «отбор пробы» газовая смесь шла через дозу, а азот — через йодид калия, как показано на рисунке сплошными линиями. Таким образом продували систему в течение 15 мин. Затем переключали кран-дозатор в позицию «анализ», при этом азот, поступая в дозу, вытеснял анализируемую смесь в поглотительную трубку, где поглощалась большая часть фтора из газовой смеси, а затем в емкость с раствором йодида калия, который поглощал оставшиеся следы фтора.

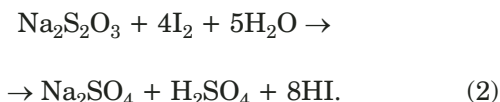
После этого наполнитель из поглотительной трубки смывали дистиллированной водой в емкость 2, получая анализируемый раствор.

При поглощении из газовой смеси фтора в поглотительной трубке и далее в растворе образуется равное количество йода:



Перед титрованием полученного раствора его окрашивали крахмалом, подкисляли тремя кап-

лями 10 %-ного раствора серной кислоты и титровали тиосульфатом натрия 0,0025 М до обесцвечивания:



По титру рассчитывали количество йода в растворе, численно равное количеству поглощенного фтора, которое пересчитывали в концентрацию фтора в анализируемом газе на основе данных о температуре, объеме и давлении дозы анализируемого газа.

Данную установку также применяли для определения адсорбционной емкости исходного и активированного оксида алюминия. Для этой цели в стеклянную трубку 1 вместо йодида калия помещали навеску исследуемого адсорбента. После адсорбента устанавливали поглотительную емкость 2 с 5 %-ным раствором йодида калия. Затем производили серию напусков проб эксимерной смеси из дозирующего устройства (см. рисунок, позиция крана-дозатора 4) до появления желтоватой окраски йода в поглотительной емкости. Это свидетельствовало о пропуске фтора через адсорбент. Зная количество доз, рассчитывали суммарный объем газовой смеси и количество поглощенного фтора.

Для приготовления образцов адсорбента использовали пористый оксид алюминия производства НКС Corp. Hong Kong, предварительно прокаленный при 300 °С. Далее его размалывали и отсеивали фракцию размером 0,1 – 0,25 мм. После этого его активировали и заполняли поглотительную трубку для определения адсорбционной емкости.

Активацию оксида алюминия проводили следующим образом. Вначале определяли количество удерживаемой на слое сорбента воды, рассчитывая разницу масс сухого и смоченного водой сорбента (смачивали, поливая сорбент водой, а затем давали ей стечь в токе азота). Предполагая, что водный раствор активатора удерживается на слое сорбента в том же количестве, готовили его раствор требуемой концентрации, а затем смачивали им слой сорбента. После этого высушивали сорбент в токе азота и взвешивали для определения массы нанесенного активатора. При необходимости корректировали концентрацию водного раствора активатора и повторяли нанесение на новую порцию оксида алюминия.

Обсуждение результатов

Метрологические характеристики определения фтора. Мы определяли количество поглощенного йодидом калия фтора по эквивалентно-

му количеству I_2 . Известно, что йод обладает высокой летучестью, что может приводить к его частичной потере в процессе отбора пробы. Для предотвращения этого мы использовали способность йода к образованию нелетучего комплексного соединения KI_3 . Обратную реакцию разложения KI_3 до йода и йодида калия мы подавляли путем применения более чем тысячекратного избытка йодида калия.

Для проведения анализа использовали лабораторную посуду второго класса точности: мерный цилиндр на 50 см^3 для измерения объема дозы $26,8\text{ см}^3$; титровальную бюретку на 5 см^3 , две колбы объемом 1000 см^3 и пипетку на 25 см^3 для приготовления титранта. Неисключенная относительная систематическая погрешность мерного цилиндра равна $0,08\%$, бюретки — $0,4\%$, колбы — $0,08\%$ и пипетки — $0,24\%$. При расчете суммарной погрешности учитывали также и случайную погрешность, вносимую при повторных измерениях, проведенных с одинаковой тщательностью. В итоге после проведенных по методике [10] расчетов абсолютная погрешность анализа составила $\Delta = \pm 0,01\%$ мол. F_2 . Используя 3S-критерий и значение дисперсии случайной погрешности, вычислили предел обнаружения фтора, который составил $0,006\%$ мол.

Правильность результатов анализа оценили методом «введено – найдено» с использованием фторсодержащей сертифицированной газовой смеси фтора с инертным газом, содержащей $0,17 \pm 0,01\%$ мол. F_2 . Сравнение полученного результата определения фтора ($0,17 \pm 0,01\%$ мол.) с этим значением свидетельствует о правильности предложенной методики анализа.

Из литературы [1, 2] известно, что допустимая относительная погрешность приготовления фторсодержащих газовых смесей для эксимерных лазеров не превышает 10% . По результатам расчета относительная погрешность анализа, достигнутая с использованием метода «введено – найдено», равна 6% , что удовлетворяет требованиям к точности анализа фторсодержащей газовой смеси.

Результаты эксперимента по поглощению фтора активированным оксидом алюминия. На предварительном этапе рассчитали статическую адсорбционную емкость активного оксида алюминия производства HKC Corp. Hong Kong

(удельная поверхность — $358\text{ м}^2/\text{г}$; общий объем пор — $0,6\text{ см}^3/\text{г}$): в приближении монослоя фтора она составляет 255 мг/г . Такое высокое значение статической адсорбционной емкости позволяет предположить перспективность использования данного адсорбента для улавливания фтора из отработанной газовой смеси для эксимерных лазеров.

При обработке экспериментальных данных по поглощению фтора адсорбентом предварительно оценили погрешность количества нанесенного активатора. Установлено, что основной вклад в нее вносят степень осушки адсорбента и неисключенная систематическая погрешность аналитических весов. Статистическая обработка результатов осушки и взвешивания адсорбента показала, что относительная погрешность количества нанесенного галогенидного активатора составляет 1% .

В результате эксперимента было установлено, что навеска $0,5\text{ г}$ оксида алюминия удержала фтор из $241,2\text{ см}^3$ фторсодержащей смеси, содержащей $0,24\%$ мол. фтора, что соответствует $1,8\text{ мг } F_2$ на 1 г адсорбента.

Аналогично навеска $0,5\text{ г}$ оксида алюминия с галогенидным активатором удержала фтор из $20\,100\text{ см}^3$ фторсодержащей смеси. Результаты эксперимента приведены в таблице (погрешность была рассчитана путем перевода относительной погрешности взвешивания в вещественную погрешность).

Из таблицы видно, что использование активаторов позволяет повысить адсорбционную емкость оксида алюминия почти на два порядка величины. Рассчитанное количество фтора, которое может химически прореагировать с галогенидным активатором, составляет $10,3\text{ мг}$. Таким образом, установлено, что происходит именно активация поверхности оксида алюминия, так как сам активатор не может химически прореагировать со 150 мг фтора на грамм адсорбента.

Оценка показывает, что патрон с $0,5\text{ кг}$ активированного адсорбента способен дезактивировать $7,5\text{ м}^3$ отработанной фторсодержащей газовой смеси для эксимерных лазеров.

Заключение

Таким образом, разработана методика, позволяющая контролировать содержание фтора в га-

Результаты эксперимента по поглощению фтора различными адсорбентами

Experimental data on the fluorine absorption

Адсорбент	Удержанный объем $0,24\%$ мол. смеси фтора, $\text{см}^3/\text{г}$	Масса поглощенного фтора, мг/г
Оксид алюминия	482,4	$1,8 \pm 0,2$
Оксид алюминия с галогенидным активатором	40 200	150 ± 15

зовых смесях для эксимерных лазеров с абсолютной погрешностью анализа $\pm 0,01$ % мол. F_2 . Методика включает проведение реакции газовой смеси с избытком йодида калия и последующее титриметрическое определение выделившегося йода по реакции с тиосульфатом натрия.

Изучена возможность поглощения фтора из газовой смеси оксидом алюминия: определена его адсорбционная емкость по отношению к элементному фтору, которая составила $1,8 \pm 0,2$ мг/г. При нанесении галогенидного активатора ее значение увеличилось до 150 ± 15 мг/г. Это позволяет использовать дополнительно активированный оксид алюминия для утилизации деградировавшей фторсодержащей газовой смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Газовые смеси для эксимерных лазеров. <http://horst.ru/products/excimer> (дата обращения 18 апреля 2019).
2. COMPeXPro Series 10/2005. <http://lasers.coherent.com/lasers/lambda-physik> (дата обращения 18 апреля 2019).
3. ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. — М.: Стандартинформ, 2003. — 201 с.
4. Другов Ю. С., Конопелько Ю. А. Газохроматографический анализ газов. — М.: МОИМПЕКС, 1995. — 464 с.
5. Лисицына Н. В. Эксимерные лазеры: уч.-метод. пособие. — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. — 43 с.
6. Хофф П., Роудз Ч., Кросс М. и др. Эксимерные лазеры. — М.: Мир, 1981. — 248 с.
7. Шалина Т. И., Васильева Л. С. Общие вопросы токсического действия фтора / Сибирский мед. журн. 2009. № 5. С. 6 – 9.
8. Pat. US3780497A. Adsorption of fluorine and fluorine compounds on alumina / Muhlrad W. Air Industrie; N 173475; publ. 25.12.1973.
9. Вредные вещества в промышленности: справочник. Т. 3 / Под ред. Н. В. Лазарева, И. Д. Гадаскиной. — М.: Химия, 1977. — 608 с.
10. ГОСТ Р 8.736–2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. — М.: Стандартинформ, 2013. — 20 с.

REFERENCES

1. Gas mixtures for excimer lasers. <http://horst.ru/products/excimer> (accessed April 18, 2019) [in Russian].
2. COMPeXPro Series 10/2005. <http://lasers.coherent.com/lasers/lambda-physik> (accessed April 18, 2019).
3. Hygienic Regulations GN 2.2.5.1313-03. The maximum permissible concentrations (MPC) of harmful substances in the air of the working area. — Moscow: Standardinform, 2003. — 201 p. [in Russian].
4. Drugov Yu. S., Konopelko Yu. A. Analysis of gases by gas chromatography. — Moscow: MOIMPEKS, 1995. — 464 p. [in Russian].
5. Lisitsyna N. V. Teaching manual. Excimer lasers. — Moscow: MGTU im. N. É. Bauman, 2006. — 43 p. [in Russian].
6. Excimer lasers / Ch. K. Rhodes, Ed. — Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. — 74 p.
7. Shalina T. I., Vasilyeva L. S. General problems of toxic effect of fluorine / Sib. Med. Zh. 2009. N 5. P 6 – 9 [in Russian].
8. Pat. US3780497A. Adsorption of fluorine and fluorine compounds on alumina / Muhlrad W. Air Industrie; N 173475; publ. 25.12.1973.
9. Harmful substances in industry. Vol. 3 / N. V. Lazarev, I. D. Gaskina, Eds. — Moscow: Khimiya, 1977. — 608 p. [in Russian].
10. State Standard GOST R 8.736–2011. State system for ensuring the uniformity of measurements. Multiple direct measurements. Methods of measurement results processing. Main principles. — Moscow: Standardinform, 2013. — 20 p. [in Russian].