

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

*Препринт № 19*

М.Н. Балдин, Г.Г. Коденев, В.В. Кузнецов,  
В.А. Соломонов, Ю.Е. Суткин

**НОВЫЙ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ  
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ ДЕТЕКТОР  
НА ОСНОВЕ  
МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЯДЕР  
КОНДЕНСАЦИИ (МОЯК)  
В ЗАДАЧАХ ГЕОХИМИИ И ЭКОЛОГИИ**

НОВОСИБИРСК 1989

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

*Препринт № 19*

М.Н. Балдин, Г.Г. Коденев, В.В. Кузнецов,  
В.А. Соломонов, Ю.Е. Суткин

**НОВЫЙ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ  
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ ДЕТЕКТОР  
НА ОСНОВЕ  
МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЯДЕР  
КОНДЕНСАЦИИ (МОЯК)  
В ЗАДАЧАХ ГЕОХИМИИ И ЭКОЛОГИИ**

НОВОСИБИРСК 1989

Балдин М.Н., Коденев Г.Г., Кузнецов В.В., Соломонов В.А., Суткин Ю.Е. Новый высокочувствительный хроматографический детектор на основе метода молекулярных ядер конденсации (МояК) в задачах геохимии и экологии. Новосибирск, 1989.

35 с. (Препр./ ИГиГ СО АН СССР; № 19) . .

Описан новый метод детектирования микропримесей веществ в газах - метод молекулярных ядер конденсации (МояК) и детектор, реализующий этот метод. Приведены результаты полевых испытаний хроматографа с детектором МояК в геохимических и экологических задачах.

Baldin M.N., Kodenev G.G., Kuznetsov V.V., Solomonov V.A., Sutkin Yu. E. New High Sensitive Molecular Condensation Nuclei (MCN) Chromatographic Detector for Problems of Geochemistry and Ecology

New method of molecular condensation nuclei (MCN) for detection of microadmixture in gases and detector based on this method are described. Results of field tests of gas chromatograph with MCN detector in geochemical and ecological applications are cited.

Печатается с авторского оригинала

Развитие аналитического приборостроения за последнее время повлекло за собой появление новых методов геохимического анализа и новых, не традиционных подходов к поиску полезных ископаемых. К ним можно отнести метод газового анализа, позволяющий по содержанию в атмосфере тех или иных летучих примесей, находящихся в газообразной форме [1,2] или адсорбированных на аэрозольных частицах [3], получать информацию о присутствии полезных ископаемых в исследуемом регионе. Решение таких задач прежде всего зависит от надежной газованалитической аппаратуры, обладающей высокой чувствительностью и селективностью. Аналогичные проблемы встречаются и при решении ряда других задач, например, связанные с необходимостью высококачественного контроля за микроконцентрациями примесных веществ при экологических анализах, а также в различных технологических процессах. Настоящая работа посвящена описанию селективного высокочувствительного детектора, ориентированного прежде всего на регистрацию металлоорганических соединений, - детектора, основанного на методе молекулярных ядер конденсации ( детектора МЯК ), и некоторых примеров его использования.

## 1. Детектор молекулярных ядер конденсации и газоанализатор на его основе

### 1.1. Метод молекулярных ядер конденсации - новый метод детектирования примесей в газах

Метод МЯК основан на эффекте инициирования конденсации пересыщенных паров, как правило, труднолетучих органических веществ отдельными нейтральными примесными атомами или молекулами некоторых веществ. Конденсация пересыщенного пара на посторонних центрах ( ядрах ) конденсации ( мелких пылинках, аэрозолях, ионах ) была замечена еще Вильсоном при исследовании конденсации водяного пара в камерах [4], пересыщение в которых создавалось путем быстрого адиабатического расширения

находящейся в равновесии парогазовой смеси. На основе камеры Вильсона сконструированы газоанализаторы для регистрации паров  $\text{SO}_2$ . Пары  $\text{SO}_2$  под действием нагретой платиновой спирали окисляются до  $\text{SO}_3$ , затем, соединяясь с парами воды, образуют молекулы серной кислоты, которые конденсируются, и капельки из них служат ядрами конденсации в камере Вильсона [5]. Полученный аэрозоль регистрируют в камере по светорассеянию. Аналогичным образом регистрируют и  $\text{NO}_2$ . Чувствительность камер Вильсона при регистрации азотной, серной, хлористоводородной кислот составляет порядка  $10^{-5}$  объем.%, для карбониллов металлов порядка  $10^{-8}$  объем.% [6]. По мнению авторов [7], низкая чувствительность связана с тем, что проявление в камере Вильсона происходит при малых пересыщениях, и создание пересыщений порядка  $(3-5) \times 10^2 - (3-5) \times 10^4$ , необходимых для эффективной регистрации молекулярных ядер конденсации (мо.я.к.), в камере крайне затруднительно.

Впервые явление конденсации на мо.я.к. было описано Я.И.Коганом. Им был предложен способ регистрации молекулярных микропримесей в газах [8,9] - метод МОЯК. Схема метода изображена на рис.1\* : молекулы примеси 1, находящиеся в потоке газа, подвергаются какому-либо химическому или фотохимическому воздействию в реакционной зоне 2, где из молекул 1 образуются мо.я.к. 3. Затем в поток газа вводят пересыщенные пары вещества, конденсирующиеся на мо.я.к.. Полученные аэрозольные частицы 4, как правило, мелкие и поэтому не удобны для регистрации. Увеличивают размер капелек 4 конденсацией на них пересыщенных паров вещества, повторно введенных в анализируемый поток. Вещества и пересыщения, как для проявления мо.я.к., так и для последующего укрупнения выбирают таким образом, чтобы не происходило гомогенной конденсации паров вещества - проявителя, а реализовывались только условия для гетерогенной конденсации на мо.я.к. и укрупнения образовавшегося аэрозоля. Регистрацию конечного аэрозоля 5 производят по светорассеянию нефелометром 6 [10].

Эффект МОЯК был обнаружен на молекулах карбониллов железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  [9]. Конверсия в мо.я.к. проводилась облучением ультрафиолетовым светом. Проявление мо.я.к. и дальнейшее укрупнение осуществлялось приборами типа КУСТ

\*Рисунки см. в приложении.

(конденсационное устройство стандартного тумана) [11]. Пересыщение в КУСТ создавалось за счет быстрого перемешивания двух потоков газа-носителя: горячего, насыщенного паром вещества-проявителя ядер конденсации, и холодного. Ядра конденсации вводятся в КУСТ с холодным потоком. В [7] были сформулированы условия конденсации, необходимые для наблюдения мо.я.к. Основное требование - это малость размера критического зародыша конденсирующегося вещества. Это условие выполняется при использовании в качестве проявителей веществ с довольно большим молекулярным весом и при пересыщении в зоне конденсации порядка  $(3-5) \times 10^2 - (3-5) \times 10^4$ . Наилучшая регистрация молекул карбонилжелеза наблюдалась в парах диоктилсебацата, когда для  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  удалось зарегистрировать  $10^3 \text{ 1/см}^3$  [9,12].

Рекордная чувствительность метода МойК достигнута при регистрации отдельных атомов свинца [13] -  $27-30 \text{ 1/см}^3$ .

При обсуждении возможного механизма регистрации мо.я.к. в [7] высказано предположение, что мо.я.к. образуются в результате химической реакции возбужденной детектируемой молекулы с молекулами проявителя. Полученная большая молекула - микропылинка является центром конденсации пересыщенного пара.

При химическом механизме образования мо.я.к. метод МойК мог оказаться чрезвычайно селективным, однако проведенные нами исследования метода не выявили высокой селективности метода по отношению к различным анализируемым веществам.

По-видимому, механизм проявления мо.я.к. в пересыщенном паре можно описать следующей более общей схемой: флуктуационно возникающие нестабильные ассоциаты докритического размера сорбируют при столкновениях мо.я.к. - молекулу, атом или радикал, обладающие большим сорбционным потенциалом; в результате такие ассоциаты становятся устойчивыми и вырастают в частицы аэрозоля. Абсорбция мо.я.к. в докритическом ассоциате сродни обычному растворению, но имеет и значительные отличия.

Привлечение данного предположения оправдано тем, что из него следует непротиворечащий физике нуклеации и экспериментальному опыту [7,12] ряд общих правдоподобных выводов относительно веществ-проявителей и условий процесса конденсации.

Процесс растворения некоторого твердого или жидкого вещества в растворителе в макроскопическом случае содержит три этапа: 1) диспергирование растворяемого вещества на молекулы; 2) разрыв связей между молекулами растворителя; 3) образование новых связей между молекулами растворенного вещества и растворителя. Первые два этапа, как правило, лимитируют процесс растворения, и он может не идти или идти очень медленно [14].

В случае растворения мо.я.к. в докритических комплексах проявителя первая стадия совсем отсутствует, вторая значительно облегчена, поскольку энергия взаимодействия молекул проявителя между собой сильно понижена из-за малости ассоциата. Поэтому процесс растворения может идти с большой вероятностью. Более того, для увеличения вероятности проявления мо.я.к. выгодно использовать в качестве проявителей слабые растворители (облегчается стадия разрыва связей растворителя) при высоких пересыщениях. Высокие пересыщения задают малое число молекул в критическом зародыше, поэтому при абсорбции мо.я.к. в докритическом комплексе концентрация такого "раствора" будет наиболее высока. Вышеизложенным требованиям удовлетворяют наиболее тяжелые представители гомологических рядов органических соединений, которые и следует использовать в качестве проявителей.

Еще одно следствие предложенного механизма зародышеобразования касается температурных условий процесса нуклеации. В соответствии с принципом Ле-Шателье растворимость для процессов, идущих с выделением тепла (что реализуется в данном механизме), повышается с понижением температуры. Поэтому проявление мо.я.к. выгоднее вести при пониженных температурах [15].

## 1.2. Детектор МОЯК

Основываясь на результатах исследований метода МОЯК [7,8,9,12,13], нами был создан детектор МОЯК для использования в газоаналитической аппаратуре. Блок-схема детектора представлена на рис.2. Детектор МОЯК работает следующим образом: регистрируемые молекулы вместе с газом-носителем (воздух, азот, аргон, гелий) поступают в фотореактор 1, где под действием

ультрафиолетового (УФ) света от источника 2 происходит конверсия их в мо.я.к. Затем газ с мо.я.к. вводится в проявляющее конденсирующее устройство 3 (КУСТ-I). В КУСТ-I происходит конденсация вещества-проявителя на мо.я.к. Полученный аэрозоль укрупняется до размера, удобного для регистрации, во втором КУСТ-II 4. Регистрация производится по светорассеянию с помощью нефелометра 5.

Фотореактор 1 - кварцевая трубка объемом 1-2 см<sup>3</sup>.

Источник УФ света 2 - безэлектродная ртутная лампа ИВР или ВСБ-2.

Проявляющее конденсирующее устройство 3 (КУСТ-I) - устройство, в котором создается необходимое пересыщение для конденсации вещества проявителя на мо.я.к. Конструкция его аналогична конструкции КУСТ-II, описанного в [11]. Габаритные размеры, потребляемая мощность устройства сведены к минимуму так, что его можно использовать в малогабаритной аппаратуре. Общий расход газа-носителя через первый КУСТ не превышает 400 см<sup>3</sup>/мин. Для эффективного ввода мо.я.к. из фотореактора 1 в зону конденсации организован специальный канал [16,17]. Проявляющее вещество в первом КУСТ - дибутилфталат. Температура нуклеации - -10°C. Пересыщение создается такое, что проявляются практически все мо.я.к., попавшие в зону конденсации - 10<sup>4</sup>.

Укрупняющее конденсирующее устройство 4 (КУСТ-II) - устройство, в котором созданы такие условия конденсации, при которых капельки образуются на мелких аэрозолях из КУСТ-I, причем конечный размер образованных капелек одинаков - 0,4 мкм. КУСТ-II играет роль селективного усилителя с коэффициентом усиления от 1 до 10<sup>6</sup>. Проявляющее вещество в КУСТ-II - дибутилфталат; температура конденсации - +25 - +30°C; пересыщение - 200-300.

Нефелометр 5 - промышленно выпускаемый прибор ФАН-УХЛ4.2. Основные принципы построения и калибровки таких приборов изложены в [18]. Для полевых работ нами был создан малогабаритный нефелометр с потреблением электроэнергии 20 - 25 ватт.

Лабораторные исследования, проведенные с детектором МОЯК, показали, что детектор имеет высокую чувствительность к парам различных металлоорганических соединений, порядка 10<sup>-7</sup> - 10<sup>-11</sup>

объем.%, к парам ртути не хуже  $10^{-9}$ объем.% и к ряду органических соединений, поглощающих свет УФ лампы. Таким образом, детектор МОЯК не обладает селективностью, необходимой для применения его в качестве индикатора, даже на металлоорганические соединения. Однако универсализм детектора открывает широкие возможности применения его в качестве высокочувствительного детектора для газовой хроматографии, позволяя использовать тем самым богатейший опыт анализа сложных газовых смесей, накопленный в мировой практике применения газохроматографических колонок (ГХК). Единственным требованием использования ГХК с детектором МОЯК является условие малости генерации мо.я.к. в газ-носитель неподвижной фазой ГХК при рабочей температуре колонки.

### 1.3. Газоанализатор с детектором МОЯК

Для проведения поиска металлоорганических соединений в полевых условиях нами был разработан газоанализатор - хроматограф с детектором МОЯК, блок-схема которого приведена на рис.3.

Газоанализатор работает следующим образом: проба через устройство ввода 1 вместе с газом-носителем поступает на вход газохроматографической колонки 2, где из-за разной сорбционной способности веществ разделяется на компоненты, которые регистрируются детектором МОЯК 3 и записываются на самописце 4 в виде последовательности пиков. Газовые потоки формируются с помощью газового блока 5. Электропитание газоанализатора осуществляется от аккумулятора 6 и блока питания 7. Поддержание рабочих параметров осуществляется с помощью блока электроники 8.

Устройство ввода 1 предназначено для ввода исследуемой пробы в ГХ колонку 2. Конструкция устройства ввода выбирается в зависимости от конкретной задачи использования газоанализатора и будет описана далее в примерах.

ГХК 2 служит для разделения газовой смеси на отдельные компоненты. В настоящем газоанализаторе использовались насадочные колонки, представляющие собой фторопластовые трубки диаметром 3-2,5мм, длиной 1-2 метра, заполненные твердым носителем с нанесенной на него неподвижной жидкой фазой. Неподвижные фазы ГХК выбираются в зависимости от конкретных задач.

Самописец 4 - любой координатно-временной промышленно выпускаемый самописец, обладающий необходимой чувствительностью и способный работать от аккумуляторов, например, Н-399.

Для осуществления электропитания прибора использовался автомобильный аккумулятор напряжением 12 вольт, емкостью 80 ампер/час. Одной зарядки аккумулятора хватает на 8-10 часов работы.

После проведения работ по хроматографическому анализу смесей различных металлоорганических соединений (карбонилы металлов, тетраметилы и тетраэтилы свинца и олова, диметилртути и др.) в лабораторных условиях были предприняты попытки регистрации некоторых из этих соединений в реальных природных условиях, что подробно будет рассмотрено ниже.

## 2. Анализ газовыделений природных карбониллов металлов в некоторых районах Камчатки

### 2.1. Введение.

В работе [19] при анализе магматогенных рудообразующих систем было выдвинуто и обосновано положение о важной роли карбонильных соединений в процессе перегруппировки рудных и петрогенных элементов. Данный вывод базировался прежде всего на устойчивости окиси углерода в силикатных расплавах и его свойстве входить в качестве лиганда в состав соединений с элементами из группы переходных металлов. При этом обращалось внимание на тот факт, что с повышением температуры системы и ростом давления окиси углерода монотонно увеличивается выход карбониллов [20], и высказывалось предположение, что условия, аналогичные процессу восстановления и карбонилирования, могли быть реализованы и в природе.

Вполне возможно, что условия для синтеза карбониллов могут существовать в современных вулканических областях. Поэтому поиски следов карбониллов переходных металлов следовало бы начинать с зон современного активного рудообразования, каковой, в частности, является кальдера вулкана Узон на Камчатке, детальное изучение которой [21] позволяло наметить грифоны,

грязевые котлы и термальные источники, в газах которых могли сохраняться следы карбонильных соединений и, в первую очередь, карбониллов железа.

Однако существующая серийная газоаналитическая аппаратура пока не в состоянии анализировать следовые количества карбониллов металлов вследствие низкой чувствительности к ним и лабильности последних. Для решения поставленной задачи нами использовался детектор, реализующий метод молекулярных ядер конденсации, описанный в предыдущем разделе.

## 2.2. Регистрация карбониллов металлов детектором МЛЯК

Сначала несколько слов о карбонилах металлов. Это довольно летучие соединения, неустойчивые к нагреванию и фотолучению, представляющие собой атомы металла (один, два или три), окруженные "шубой" из нескольких групп CO. Так, например, железо образует следующие карбонилы -  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ; никель -  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и марганец -  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ . Такие металлы, как W, Mo, Cr, образуют гексакарбонилы. Подробные данные о физико-химических свойствах карбониллов металлов приведены в [22].

Определение чувствительности метода МЛЯК к карбонилам металлов проводилось на лабораторном стенде, схема которого показана на рис.4. Стенд состоит из детектора МЛЯК [16], включающего в себя фотореактор, источник УФ-излучения, конденсирующее устройство (КУСТ) и нефелометр; датчика паров  $\text{W}(\text{CO})_6$ ; блока подготовки газовых потоков; электронного блока и самописца. При изменении температуры датчика пара гексакарбонила вольфрама изменяется и концентрация насыщенного пара карбонила вольфрама, поступающего в детектор МЛЯК с потоком газа-носителя.

Зависимость сигнала нефелометра от температуры датчика пара  $\text{W}(\text{CO})_6$  приведена на рис.5. Здесь же показана зависимость давления насыщенного пара карбонила вольфрама от температуры [22]. Отметим разную зависимость сигнала от температуры датчика пара при разных температурах испарителя КУСТ (т.е. при разных пересыщениях пара вещества-проявителя в зоне конденсации - чем больше температура испарителя, тем больше пересыщение). При малых пересыщениях в КУСТ линейная зависимость сигнала от

концентрации наблюдается только в малом диапазоне концентраций, с повышением пересыщения диапазон линейной зависимости от концентрации становится более протяженным, что и отражено на рис.5. Это явление связано, по всей видимости, с малой вероятностью образования аэрозольной частицы на одиночных ядрах конденсации по сравнению с димерами. Говоря о "димерах", "тримерах" и т.д., мы подразумеваем, что стабилизация докритического комплекса осуществляется не одним, а двумя, тремя и т.д. молекулярными ядрами конденсации.

С повышением концентрации молекул  $w(\text{CO})_6$  увеличивается и концентрация двойных ядер конденсации (так как число двойных столкновений пропорционально квадрату концентрации), и после достижения некоторой концентрации молекул  $w(\text{CO})_6$  доля димеров в общем потоке проявляемых ядер становится преобладающей и зависимость сигнала от концентрации уже приближается к квадратичной. При дальнейшем увеличении концентрации молекул карбонила вольфрама становится заметной и доля тримеров, вероятность проявления их еще выше, и поэтому зависимость сигнала от концентрации становится кубической.

С увеличением пересыщения в зоне конденсации вероятность проявления мономеров повышается, что приводит к расширению линейного участка зависимости сигнала от концентрации детектируемых молекул, т.е. к расширению линейного динамического диапазона, который может достигать 5 десятичных порядков.

Отсутствие табличных экспериментальных данных о зависимости давления насыщенных паров от температуры для карбониллов металлов в области низких температур ( $-45 - -100^\circ\text{C}$ ) не позволяет точно определить чувствительность метода МoЯК к карбонилам металлов использованным способом, но все же полученные данные дают возможность оценить сверху чувствительность метода: для гексакарбонила вольфрама минимальная детектируемая концентрация не выше  $4 \times 10^7$  мол./см<sup>3</sup>.

### 2.3. Хроматограф с детектором МoЯК

В принципе метод МoЯК обладает достаточной селективностью при соответствующем способе конверсии молекул интересующей исследователя примеси в ядра конденсации, но реальные доступные

источники УФ-излучения, применяющиеся при фотоконверсии в детекторах МОЯК, имеют широкий спектр излучения и воздействуют на довольно большое количество веществ. Так, при использовании безэлектродной ртутной лампы типа ВСБ-2 (95% мощности излучается на длине волны  $\lambda=253,7\text{nm}$ ) детектор МОЯК хорошо регистрирует пары ртути, все карбонилы металлов, тетраэтилсвинец и ряд других соединений. Следовательно, для четкой идентификации обнаруживаемых примесей при использовании детектора МОЯК необходимо привлекать дополнительные способы разделения анализируемой смеси, например, газовую хроматографию.

Использованный нами в полевых работах детектор МОЯК аналогичен описанному выше, но конструкция его выполнена с учетом специфичных требований, предъявляемых к портативной аппаратуре (малые энергоемкость, вес и т.п.).

Устройство ввода пробы предусматривает работу с выносными концентраторами, которые подробно будут рассмотрены ниже. Конструктивно устройство ввода выполнено в соответствии с [23] и может находиться в состояниях, обеспечивающих соответственно ввод концентратора в устройство, изоляцию его от атмосферы и нагрев, ввод десорбированной газовой пробы в поток газа-носителя для последующего хроматографического анализа. Термостат устройства ввода пробы обеспечивает поддержание фиксированной температуры внутри устройства ввода в диапазоне 30 - 130<sup>0</sup>С.

Для отбора и ввода газовой пробы в хроматограф были разработаны концентрирующие устройства - концентраторы, представляющие собой корпус из нержавеющей стали, заполненный сорбирующим материалом. В качестве сорбентов используются: стекловолоконный фильтр и угольная ткань - чистые и модифицированные газохроматографической неподвижной жидкой фазой (НЖФ). В качестве НЖФ использовалась фаза Е-301 (20% от веса стеклофильтра и 40% от веса ткани). Лабораторные опыты показали, что наибольшей сорбционной емкостью к карбонилам металлов обладает угольная ткань, как модифицированная, так и немодифицированная. Конструкция концентратора позволяет подсоединять к нему насос и просасывать через него воздух с объемной скоростью до 3 - 5 л/мин.

Отбор газовой пробы и ввод ее осуществляется следующим образом: сначала через концентратор просасывается исследуемый

воздух, при этом на нем сорбируются примеси, находящиеся в атмосфере; затем концентратор помещается в устройство ввода, нагревается там в течение времени, достаточного для десорбции примесей, после чего производится ввод газовой пробы в поток газа-носителя. Сравнение концентраторов с различными сорбирующими материалами показало, что очень быстро проба десорбируется с модифицированного стекловолоконистого фильтра, медленнее всего – с немодифицированной угольной ткани. Следует отметить, что выбор сорбирующего материала и условий отбора и десорбции зависит от характера исследуемых примесей – термостойкости, летучести, химической активности. Для карбониллов металлов наиболее подходящим сорбирующим материалом оказалась модифицированная угольная ткань с фазой Е-301, но довольно часто использовалась и немодифицированная угольная ткань.

В связи с высокой чувствительностью детектора МояК к карбонилам металлов трудно работать с неразбавленными насыщенными парами карбониллов, поэтому для удобства работы были изготовлены датчики карбониллов, дающие концентрации паров примерно в 1000 раз меньшие, чем концентрации насыщенных паров. Конструкция датчика показана на рис.6. Датчики паров карбониллов металлов ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ) помещались в стеклянные боксы с притертыми крышками, откуда и отбирались пробы воздуха на концентраторы для последующего анализа.

Блок хроматографической колонки представляет собой термостат с установленной внутри него газохроматографической (ГХ) колонкой. Рабочая температура термостата может устанавливаться в диапазоне 30 – 80<sup>0</sup>С с шагом 4,5<sup>0</sup>С. ГХ колонка представляет собой тефлоновую трубку с внутренним диаметром 3 мм и длиной 1,5 м, заполненную твердым носителем с нанесенной на него НЖФ.

Выбор подходящей НЖФ определялся рядом условий. Во-первых, ГХ колонка должна эффективно разделять карбонилы металлов, во-вторых, должна сочетаться с детектором МояК. Детектор МояК накладывает некоторые требования, впрочем, как и большинство других детекторов в газовой хроматографии, на свойства НЖФ для ГХ колонок. Главным требованием является малая концентрация молекулярных ядер конденсации, образующихся при воздействии

УФ-излучения на пары НЖФ, следствием чего является небольшое давление насыщенных паров НЖФ при рабочих температурах колонки, не более  $10^{-5}$  мм рт.ст. при  $80^{\circ}\text{C}$ ; обычно этому условию отвечают фазы, для которых при работе с катарометром ( детектор теплопроводности ) диапазон рабочих температур лежит выше  $190 - 200^{\circ}\text{C}$ .

Иллюстрацией сложности выбора НЖФ для хроматографа с детектором МОЯК может служить экспериментальный факт, наблюдавшийся при работе с полиэтиленгликольдипинатом. По приведенным в [24] данным он очень близок по своим свойствам к полиэтиленгликолям (ПЭГ-115, ПЭГ-400 и др.), но, в отличие от них, дал очень большой фон при работе с детектором МОЯК под воздействием УФ-излучения.

#### 2.4. Газожидкостная хроматография карбониллов металлов

Имеющиеся в литературе данные [25-28] о газохроматографическом разделении карбониллов металлов получены при использовании в качестве детектора катарометра, и поэтому вопрос о возможностях такого разделения карбониллов с учетом специфичных для детектора МОЯК требований мог быть решен только опытным путем.

В результате проверки сочетаемости ряда НЖФ с детектором МОЯК мы убедились, что такие фазы, как Е-301, ПЭГ-115, ПЭГ-400, Карбовакс 20М и Полисорб-1, не дают заметного фона под воздействием УФ-излучения от лампы типа ВСБ-2 (т.е. при характерных для этой лампы спектре и мощности излучения фона практически не было, но при использовании других источников УФ-излучения фон может появиться).

Исходя из этого были изготовлены ГХ колонки с таким наполнением:

1. 5% силиконового эластомера Е-301 на силихроме СХ-1,5 с размером зерен 0,2-0,3 мм .
2. 8% полиэтиленгликоля ПЭГ-115 на цветохроме 1К с размером зерен 0,12-0,16 мм .
3. 15% Карбовакс 20М на хэзосорбе А с размером зерен 0,25-0,36 мм .

4. 17% полиэтиленгликоля ПЭГ-400 на хромосорбе Р с размером зерен 0,2-0,3 мм.

5. Полисорб-1.

Первые же опыты показали, что ГХ колонки с Е-301, ПЭГ-115, ПЭГ-400 и Карбовакс 20М достаточно хорошо разделяют карбонилы металлов друг от друга, а на Полисорбе карбонилы выходят с одинаковым временем удержания, отличающимся от времени выхода воздушного пика. В таблице 1 (см. приложение) представлены данные о временах удерживания для разных карбониллов на ГХ колонках с различными НЖФ и эффективности этих колонок (число теоретических тарелок) при температуре колонок 80°C и расходе аргона - 60 см<sup>3</sup>/мин.

На рис.7 приведены зависимости времен удержания от температуры колонок для карбониллов кобальта, железа, хрома и молибдена на ГХ колонках с НЖФ Е-301 (а) и Карбовакс 20М (б). Для колонок с ПЭГ-115 и ПЭГ-400 зависимости такие же, как и для Карбовакс 20М. Фазы Е-301 и Карбовакс 20М имеют разные полярности, поэтому и наклоны прямых на рис.7(а,б) тоже разные - теплоты адсорбции карбониллов различны для этих фаз.

В качестве примера разделительной способности применяемых ГХ колонок на рис. 8, 9 показаны хроматограммы анализа смесей различных карбониллов. В этом случае датчики с карбонилами помещались в один бикс, отбор пробы воздуха проводился в течение 5 с с расходом 10 см<sup>3</sup>/мин.

Работа с датчиками Fe(CO)<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, только что изготовленными, показала, что эти карбониллы выходят довольно близко друг от друга [29], но все-таки разделяются. При возобновлении работы с этими датчиками примерно через год обнаружилось, что все они дают на хроматограмме один пик со временем выхода, соответствующим Fe(CO)<sub>5</sub>. Это может быть объяснено разложением Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> и Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> до более устойчивого карбонила Fe(CO)<sub>5</sub> [22]. В дальнейшем работа с этими датчиками не проводилась.

## 2.5. Анализ вулканических и гидротермальных газовыделений

Испытание макета хроматографа с детектором МОЯК было проведено в 1982-1983 гг. на Камчатке. Был проведен анализ

газовыделений вулкана Толбачик и гидротермальных источников кальдеры Узон на содержание в них карбониллов металлов. Основные результаты полевых работ, а именно обнаружение следовых количеств  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в газовыделениях кальдеры Узон (1982г.) и вулкана Толбачик (1983) приведены в [29,30]. Сейчас мы более подробно остановимся на применявшейся методике отбора проб и некоторых результатах.

Местом проведения анализа газов на вулкане Толбачик была выбрана перемычка между 1- м и 2- м конусами Северного прорыва Толбачинского извержения 1975 г., где имеется большое количество трещин с выделениями газов с различной температурой. Отбор пробы газов осуществлялся тремя способами: 1) прямой просос воздуха из трещин через концентратор; 2) отбор пробы грунта из трещины в стеклянный сосуд с притертой крышкой и последующий просос воздуха из сосуда через концентратор; 3) помещение концентратора в сосуд с пробой грунта и выдержка его там в течение определенного времени. Наиболее удачным оказался последний способ, в отличие от первых двух, в которых происходило сильное разбавление отбираемой пробы атмосферным воздухом. При выдержке концентратора в сосуде с грунтом молекулы примесей, находящиеся в равновесии с составом грунта, сорбируются на угольной ткани. (Здесь под составом грунта подразумевается не только химический состав собственно грунта, но и газовая фаза, сорбированная на поверхности и в микропорах частиц грунта.) Затем концентратор помещался в устройство ввода, при нагреве до  $130^\circ\text{C}$  молекулы примесей десорбировались и поступали на вход ГХ колонки. В качестве газа-носителя использовался аргон. Было проведено две серии опытов; одна с ГХ колонкой с фазой Е-301, другая - с фазой ПЭГ-115.

На рис.10 приведены типичные хроматограммы на ГХ колонке с Е-301, полученные при вводе пробы от образца грунта, атмосферного воздуха и пентакарбонила железа. Сопоставление всех полученных хроматограмм на колонке с Е-301 указывает на присутствие двух компонент, регистрируемых детектором МОЯК, в газах, выделяющихся в трещинах вулканических конусов, причем с большой уверенностью можно сказать, что компонент со временем выхода 51-53 с - это пентакарбонил железа. О природе второго

компонента трудно было что-нибудь предположить без проведения специальных работ по идентификации, о чем будет сказано ниже.

Аналогичные результаты получены и на колонке с ПЭГ-115 (рис. 11). Здесь также видны два пика (41 с и 5 мин), причем первый также совпадает по времени выхода с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Поведение хроматограммы на участке от 45 секунд до 5 минут позволяет высказать предположение о присутствии еще каких-то соединений.

В целом по итогам работы с разными колонками с фазами разной полярности (Е-301 – слабополярная, ПЭГ-115 – полярная) можно сказать, что в газах, выделяющихся из трещин вулкана Толбачик, зарегистрировано присутствие по крайней мере двух компонент, дающих отклик на детекторе МОЯК. Один из них – карбонил железа, концентрация которого всего в несколько раз превышает пороговое значение для данного детектора.

Работа с хроматографом МОЯК в кальдере Узон проводилась в течение двух сезонов – апрель 1982 г. и сентябрь 1983 г.

В апреле 1982 года были получены первые результаты, обнаружено присутствие  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в газовой выделении гидротермальных источников [29] и приобретен практический опыт работы в полевых условиях. Основной трудностью, с которой мы впервые столкнулись, являлось мешающее влияние паров воды при отборе пробы. При отрицательных температурах окружающего воздуха отбор газовой пробы из горячей парогазовой струи приводил к мгновенной конденсации воды на холодном концентраторе и невозможности дальнейшей работы с ним. Выход был найден, исходя из особенностей пород, через которые проходят газовые потоки в гидротермальных источниках. В основном это различные грязе-водные суспензии, размер составляющих частиц которых очень мал. Такие суспензии должны иметь очень большую удельную поверхность и хорошо сорбировать различные вещества. Поэтому из источников бралась суспензия в количестве 0,5 л и помещалась в сосуд объемом 1 литр, выдерживалась там при температуре 20°C в течение некоторого времени и после этого из сосуда с грязью отбиралась проба воздуха на концентратор. На рис. 12 приведена хроматограмма одной из проб, на которой ясно виден пик со временем выхода, равным времени выхода  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Необходимо учесть, что использовалась колонка с фазой Е-301, но длина ее

была равна всего 50 см, поэтому эффективность разделения невысока.

В 1983 году, с учетом опыта полевых работ 1982 года и лабораторных исследований, длину колонок, с целью повышения их эффективности, увеличили до 150 см. Предполагалось использование колонок со следующими фазами: Е-301, ПЭГ-115, Карбовакс 20М и Полисорб-1 для более уверенной идентификации карбонила железа. Однако в результате транспортировки произошло резкое изменение свойств колонок, особенно с Полисорбом. Колонки с Е-301 и ПЭГ-115 пришлось перенабивать и кондиционировать, колонку с Полисорбом восстановить не удалось, и если ранее все карбонилы имели на ней одинаковое время удерживания, то после транспортировки Полисорб совсем перестал пропускать карбонилы и даже при 80°С на выходе из колонки пик карбониллов не появился. Тем не менее удалось провести анализы газовой выделений на ГХ колонках с Е-301, ПЭГ-115 и Карбовакс 20М.

В основном использовались две процедуры отбора пробы - выдержка концентратора в сосуде с грязе-водной суспензией и выдержка концентратора под конусом из нержавеющей стали, который накрывал место выделения газа на термальной площадке и имел отверстие в верхней части конуса для выхода газов. Концентраторы устанавливались так, чтобы предотвратить попадание на них капель воды.

На рис. 13 приведены две хроматограммы проб, отобранных разными способами, при использовании ГХ колонки с Карбовакс 20М. Видно, что проба на концентраторе, взятая из-под конуса, значительно сложнее, можно уверенно выделить хроматографические пики со следующими временами выхода: 17, 22, 31, 48, 88, 124, 200, 258, 370, 440 секунд. Наиболее интенсивен пик на 6-7 минуте, причем видно, что он, по меньшей мере, двойной. Подтверждение этому видно на рис. 14, где приведена хроматограмма пробы с использованием колонки с Е-301.

Подводя итоги работы в кальдере Узон, можно сказать, что пентакарбонила железа в газовой выделении термальных источников в летнее время не обнаружено, хотя весной 1982г. он был четко идентифицирован. Может быть, сказалось влияние сезонного изменения состава газов и физико-химических условий, отмеченных ранее [21] для простых газов ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  и др.) и таких

параметров, как температура источников, pH и Eh. Обращает на себя внимание довольно сложный состав газовых проб ( по крайней мере 10 компонентов, регистрируемых детектором МояК ). К сожалению, идентификация неизвестных составляющих при хроматографическом анализе является очень сложной и трудоемкой процедурой, которая, к тому же, усугубляется и недостаточным пониманием процессов фотоконверсии молекул примесей в ядра конденсации.

Проведенная нами работа по идентификации неизвестных пиков на хроматограммах показала, что большой пик со временем выхода 6-7 мин ( для Карбовакса 20М) соответствует воде. Проверка на хроматографе ЛХМ с катарометром и с использованием тех же самых колонок подтвердила, что именно пары воды при вводе их в колонку соответствуют наблюдавшемуся в полевых условиях большому хроматографическому пику, причем совпадает не только время выхода пика, но и характер поведения, отражающийся в сильной зависимости времени выхода от концентрации паров воды в пробе - чем больше концентрация, тем меньше время выхода. Одним из возможных механизмов такого влияния воды ( надо отметить, что сама вода детектором МояК не регистрируется ) является вытеснение молекулами воды адсорбированных на поверхности набивки ГХ колонки молекул примесей, которые и регистрируются детектором МояК.

Итоги работы на Камчатке дают возможность сказать, что в газах эндогенного происхождения зарегистрировано присутствие нескольких компонент, дающих отклик на детекторе МояК. Один из них - карбонил железа, концентрация которого всего в несколько раз превышает пороговое значение для данного детектора.

### 3. Газохроматографический анализ природных объектов на диметилртути с помощью детектора МояК

#### 3.1. Органические соединения ртути и экология

Еще одним возможным применением метода МояК является анализ природных объектов на содержание органических соединений ртути, являющихся опасными загрязнителями окружающей среды. Судя по литературным данным [31], наибольшую опасность как для человека, так и для окружающей среды представляют продукты трансформации

ртути в водных системах. Наиболее экологически опасные соединения ртути – это органические соединения, в основном биогенного происхождения, которые вовлекаются в цепи питания растений и живых организмов водных систем и могут влиять на здоровье человека. К ним относятся монометилртути, диметилртути, метилхлорид ртути и др. Наибольшее количество измерений органических соединений ртути связано с такими соединениями, как ацетат фенилртути, нитрат ртути и ртутьнитрафенил, присутствующими в антропогенных источниках загрязнения [31].

Предприняты отдельные попытки измерений органических соединений ртути биогенного происхождения, в основном метилхлорида ртути и диметилртути. Так, в работе [32] предложена методика определения метилхлорида ртути с помощью хромато-масс-спектрометра с чувствительностью не хуже  $1 \times 10^{-9}$  грамм в пробе. В работе [33] описана методика отбора проб и последующего анализа с применением газового хроматографа с микроволновым плазменным детектором. Определены концентрации диметилртути и метилхлорида ртути в воздухе с чувствительностью  $1 \times 10^{-10}$  г/см<sup>3</sup> ( предельная чувствительность детектора –  $5 \times 10^{-11}$  г в пробе, всей аналитической системы –  $1 \times 10^{-10}$  г в пробе ).

Для анализа диметилртути нами был использован хроматограф с детектором МояК, подробно описанный в предыдущих разделах. Единственным отличием являлся шприцевой ввод, специально введенный для анализа жидких проб.

### 3.2. Калибровочный эталон

Сотрудником ИНХ СО АН СССР Ю.И.Амосовым была разработана методика получения диметилртути и получен раствор диметилртути в диметиловом эфире (  $10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> ). Путем ступенчатого разбавления исходного эталонного раствора был получен калибровочный ряд растворов диметилртути в гексане ( от  $10^{-4}$  до  $10^{-8}$  г/см<sup>3</sup> ) и были проведены работы по отработке условий хроматографического разделения проб, определению чувствительности и отработке методики отбора представительных проб и вводе их в газоанализатор.

### 3.3. Газохроматографическая колонка

ГХ колонка представляет из себя фторопластовую трубку с внутренним диаметром 2 или 3 мм и длиной 1,5 м, заполненную мелкозернистым твердым носителем, покрытым неподвижной жидкой фазой (НЖФ). В качестве НЖФ в проверяемых колонках использовались Диксил 300, ов-410, ПЭГ-115, ПЭГ-400, Карбовакс 20М. Наиболее хорошие результаты дали ГХ колонки с ПЭГ-400 и Карбоваксом 20М, позволяющие отделить диметилртути от других компонент эталонного раствора: диметилового эфира –растворителя, йодистого метила – остаточной технологической примеси. На рис.15 приведена хроматограмма пробы эталонного раствора на колонку с фазой Карбовакс 20М (температура колонки – 56°C, расход газа-носителя (аргон) – 60 см<sup>3</sup>/мин ). В таблице 2 приведен ряд веществ и время их удерживания.

### 3.4. Калибровка прибора и отработка способа отбора проб

Для определения чувствительности газоанализатора по диметилртути использовались смеси эталонного раствора с гексаном, имеющие концентрацию диметилртути ( расчетную )  $10^{-5}$  –  $10^{-8}$  г/см<sup>3</sup>. На рис.16 приведен калибровочный график сигнала от количества вещества во вводимой пробе. Предел обнаружения равен  $1-2 \times 10^{-11}$  грамм диметилртути во вводимой пробе ( объем пробы – 1 мкл ). Минимальная регистрируемая концентрация диметилртути в гексане равна  $1 \times 10^{-8}$  г/см<sup>3</sup>. (Оценка сверху, без учета сорбции диметилртути на поверхностях используемых сосудов и возможного разложения [33], что очень существенно при малых концентрациях.) В [31] приведена ПДК метилртути в рыбе, принятая в США – 0,5 мг/кг; там же указывается, что концентрирование в живых организмах, в частности, в рыбе, достигает  $10^3$ , следовательно, ПДК метилртути ( и диметилртути ) в воде должна быть порядка 0,5 мкг/л ( $5 \times 10^{-10}$  г/см<sup>3</sup>), в донных отложениях, как видно из [31], примерно в  $10^3$  раз выше. Таким образом, чтобы зарегистрировать ПДК диметилртути в воде при имеющейся чувствительности, необходимо обогатить пробу ( провести ее концентрирование ). Это можно сделать при помощи жидкостной экстракции, осуществляемой

путем тщательного перемешивания большого объема анализируемой воды (0,5 - 1 л) с малым объемом гексана (10 - 20 мл при концентрировании в 50 раз и 5 - 10 мл при концентрировании в 100 раз). Лабораторные опыты с калибровочными растворами показали, что вполне можно получить концентрирование в 20 - 50 раз для относительно чистых проб воды, в случае же илистых водных суспензий концентрирование затруднено из-за большой сорбционной емкости (по отношению к гексану) частиц ила и присутствия в иле большого количества растворимых в гексане веществ.

### 3.5. Отбор и подготовка проб

Выбор мест отбора проб определялся возможными путями и динамикой трансформации ртути в природе, в частности, в проектируемом водохранилище Катунской ГЭС. Поэтому одним из мест отбора проб было выбрано небольшое старое водохранилище на реке Чемал у впадения ее в Катунь (возраст водохранилища >50 лет). Вторым местом был выбран отстойник Акташского металлургического цеха, сточные воды которого содержат ртуть в больших концентрациях (0,019 - 6,0 мг/л [34]), и ручей, омывающий подножье отвалов огарков. Также были произведены отборы проб воды, ила и донных отложений из р. Чаган-Узун и Мертвого озера.

Отобранная проба смешивалась с гексаном в отношении 100/1 - 50/1, тщательно перемешивалась в течении 25 минут и затем отстаивалась до разделения водной и гексановой фракций. Для анализа брался 1 мкл гексановой фракции, также анализировалась и исходная водная проба.

### 3.6. Результаты анализа

Ни в одном проанализированном образце присутствие диметилртути не обнаружено, более того, на хроматограммах видно отсутствие каких-либо пиков, что говорит об отсутствии и других металлоорганических соединений (исключение представляет водная проба из Мертвого озера, гексановый экстракт которой, как показал последующий лабораторный анализ, содержит неизвестное вещество с временем выхода 170 с диметилртути имеет время выхода 62 с). Кроме того, анализ отобранных проб с помощью

детектора электронного захвата, высокочувствительного к галогенсодержащим соединениям, к которым относится метилхлорид ртути, также ничего не обнаружил.

Проведенный анализ калибровочных растворов и образцов воды и донных отложений бассейна р.Катунь подтвердили правильность выбранной методики и пригодность хроматографа с детектором МОЯК для регистрации следовых концентраций диметилртути в природных объектах.

#### 4. Заключение

В результате проделанной работы разработан новый детектор МОЯК и создан макетный образец хроматографического газоанализатора с этим детектором. Проведены первые полевые испытания прибора, разработана и опробована методика анализа эндогенных газов на металлоорганические соединения.

Чувствительность детектора МОЯК составляет  $10^{-12}$  -  $10^{-16}$  г/см<sup>3</sup> для разных карбонилв. Впервые обнаружено присутствие следовых концентраций пентакарбонила железа в газовыделениях гидротермальных источников и вулканических газах. Предложена методика анализа воздуха и водных сред на диметилртути и проведена калибровка газоанализатора.

Прибор показал хорошие эксплуатационные характеристики, высокую чувствительность и принципиальную пригодность для решения геохимических и экологических задач.

Авторы статьи выражают искреннюю благодарность Ю.И.Амосову (ИНХ СОАН СССР), А.Л.Павлову (ИГиГ СОАН СССР), Г.А.Карпову (Институт вулканологии ДВНЦ), Г.И.Скубневской (ИХКиГ СОАН СССР) и Р.Л.Горелику (ЭНИТИ) за помощь в проведении полевых работ, предоставление эталонных веществ и полезные консультации.

### Литература

1. Фурсов В.З. Поиск рудных месторождений по газовым ореолам рассеяния ртути // Советская геология.-1977.- № 4.- С.55-65.
2. Машьянов Н.Р. Опыт экспериментальной разработки метода поисков полезных ископаемых по газовым ореолам ртути в атмосфере // Вестник ЛГУ.-1980.- № 12.- С.47-50.
3. Pat. USA, n.3868222, G01n1/22, 1975.  
Method and Apparatus for High Resolution Geochemical Exploration / Barringer R.G.
4. Амелин А.Г., Теоретические основы образования тумана. -М.: Химия, 1972.- С.63-85.
5. Pat. USA, n.3674435, G01n31/02, 1972.  
Low Concentration Constituent of Gaseous Mixture Selective Converter and Detector / Frank W., Van Luik Jr., Cofley P.E.
6. Frank W., Van Luik Jr. Condensation Nuclei, a New Technique for Gas Analysis // Anal. Chem., 1962, v.34, n.12, p.1617.
7. Коган Я.И., Донецкая Л.Е., Павлов Л.Н., Рыбин Е.Н. Эффект проявления молекулярных ядер конденсации и условия его наблюдения // Докл. АН СССР.-1968.- Т.179, № 5. - С.1145-1148.
8. А.с. 188132 СССР, МКИ G01N15/00. Способ анализа примесей в газах / Коган Я.И. - Оpubл. в БИ.,1966, № 21.
9. Коган Я.И. Молекулярные ядра конденсации // Докл. АН СССР. -1965. -Т.161, № 2.- С.388-391.
10. Коган Я.И. Применение нефелометров для изучения аэрозолей // Заводская лаборатория.-1958.- № 2.- С.215-219.
11. Коган Я.И., Бурнашева З.А. Укрупнение и измерение ядер конденсации в непрерывном потоке // ЖФХ.-1960.- Т.34, № 12.- С.2630-2639.
12. Коган Я.И., Никитин О.Т., Донецкая Л.Е. и др. Молекулярные ядра конденсации // ЖФХ.-1971.- Т.45, № 6. - С.1423-1428.
13. Коган Я.И. Одноатомные ядра конденсации (Проявление одиночных атомов Рь<sup>211</sup>) // Докл. АН СССР. -1971.- Т.197, № 1 - С. 121-124.
14. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. В 2 т. -М.: Изд.иностр.лит. 1962.- Т.2.- 1147 с.

15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. - М.: Наука. 1976. - Ч.1. - С.300-303.
16. А.с. 1154593 СССР МКИ G01N21/75. Детектор молекулярных ядер конденсации / Балдин М.Н., Коденев Г.Г., Кузнецов В.В. и др. - Оpubл. в БИ., 1985, № 17.
17. А.с. 1206658 СССР МКИ G01N21/75. Детектор молекулярных ядер конденсации / Балдин М.Н., Коденев Г.Г., Кузнецов В.В. и др. - Оpubл. в БИ., 1986, № 23.
18. Клименко А.П. Методы и приборы для измерения концентрации пыли. - М.: Химия, 1978. - 208 с.
19. Павлов А.Л. Эволюция физико-химических параметров гидротермальных систем при рудообразовании. - Новосибирск: Наука, 1976. - 22с.
20. Кишнис А.Я. Карбонильная металлургия. - М.: Знание, 1973. - 52с.
21. Карпов Г.А., Павлов А.Л. Узон-Гейзерная гидротермальная рудообразующая система Камчатки. - Новосибирск: Наука, 1976. - 88с.
22. Сыркин В.Г. Карбонилы металлов. - М.: Химия, 1983. - 198с.
23. А.с. 981862 СССР МКИ G01N21/22. Пробоотборное устройство для газоанализатора паров низколетучих веществ / Балдин М.Н., Коденев Г.Г., Суткин Ю.Е. и др. - Оpubл. в БИ., 1982, № 46.
24. Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. - М.: Мир, 1976. - 200с.
25. Иванова Н.Т., Полушкина Н.Е., Сявцило С.В. Газовая хроматография. - М.: НИИТЭХИМ. - 1970. - Вып. 12. - С.92-94.
26. Ogata I., Ikida. // J.Chem.Soc.Japan 1972, n.1, p.200-202.
27. Pommier C., Guiochon G. // J.Chromatogr.Sci. 1970, v.8, n.8, pp.486-487.
28. Pat. USA, n.4108552 G01v3/30, 1978.  
Method and System for Detecting Ultra-trace Quantities of Metal Carbonyls. / Austin T.M., Carol E.T.
29. Балдин М.Н., Павлов А.Л., Кузнецов В.В. и др.  
Пентакарбонил железа  $Fe(CO)_5$  в газогидротермах вулкана Узон (Камчатка) // Докл. АН СССР. - 1983. - Т.269, № 2, - С.458-460.

30. Балдиев М.Н., Кузнецов В.В., Коденев Г.Г и др.  
Пентакарбонил железа  $Fe(CO)_5$  в газогидротермах вулканов Камчатки // Вулканизм и связанные с ним процессы. Тезисы I Всесоюзного вулканологического совещания, Петропавловск-Камчатский, 1985.- Вып.3.- С.126-127.
31. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. -М.: Мир, 1987. 456с.
32. Karguo Fujiwara, Yutaka Tamaura, Takashi Katsura.  
Determination of Methyl Mercuric Chloride at Low Concentration by Gas Chromatography-Mass Spectrometry // Bunseki Kagaku, 1984. v.33, n.9, pp.34-39.
33. Ballantine D.S., Jr., Zoller W.H.  
Collection and Determination of Volatile Organic Mercury Compounds in the Atmosphere by Gas Chromatography with Microwave Plasma Detection // Anal. Chem. 1984, v.56, n.8, pp.1288-1293.
34. Непеина Л.А., Оболенский А.А. Ртуть в грунтовых и рудничных водах Акташского месторождения // Геология и геофизика.-1970.- № 9.- С.17-20.

ТАБЛИЦА 1

НЖФ (N T. T.)	Е-301 (250)	ПЭГ-115 (250)	ПЭГ-400 (450)	Карбовакс 20М (550)
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	8*	-	-	8
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	19	9	6	14
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	41	12	11	24
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	71	23	18	46
$\text{W}(\text{CO})_6$	99	-	-	-
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	-	270	260	500

\*Время удерживания в секундах.

ТАБЛИЦА 2

Вещество	ДМЭ	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$	$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$
Время (с)	9	17	18	27	35	51	62

Примечание: колонка - 15% Карбовакс 20М на Хромосорбе, 1,5м длина, d=3мм, температура - 70°C, газ-носитель - аргон, 60 см<sup>3</sup>/мин, ДМЭ - диметиловый эфир.

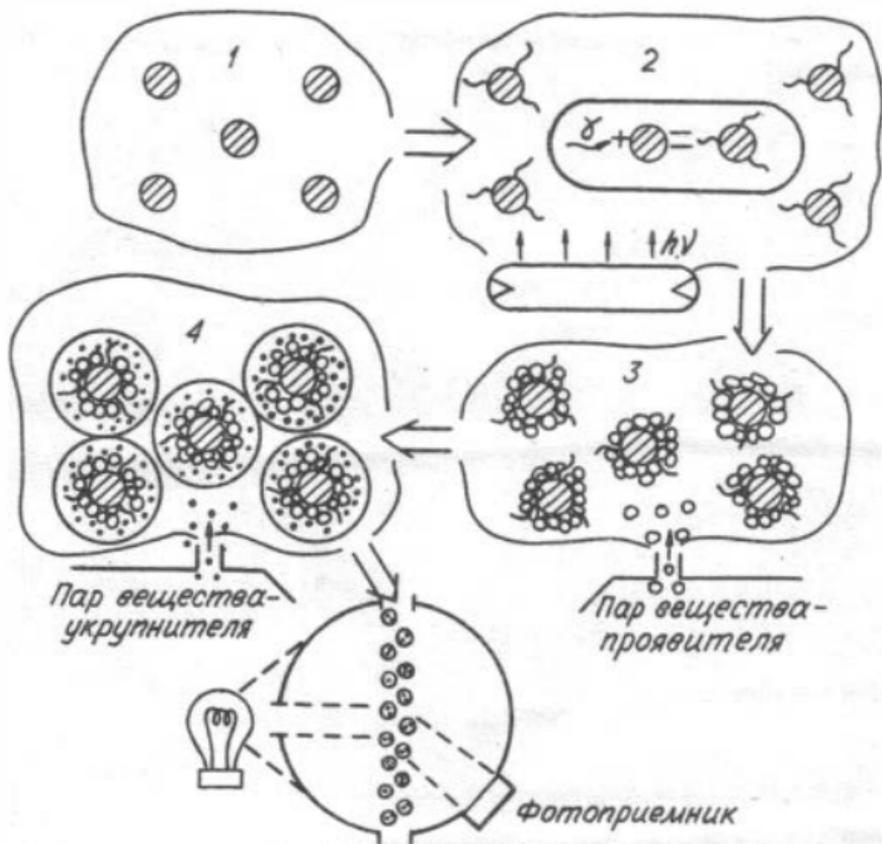


Рис. I. Схема метода МойК.

I - молекулы примеси; 2 - молекулярные ядра конденсации; 3 - мелкий аэрозоль; 4 - укрупненный аэрозоль.

Рис.2. Схема детектора МояК.

- 1 - фотореактор;
- 2 - источник УФ-излучения;
- 3 - КУСТ-1; 4 - КУСТ-2;
- 5 - нефелометр;
- 6 - самописец.

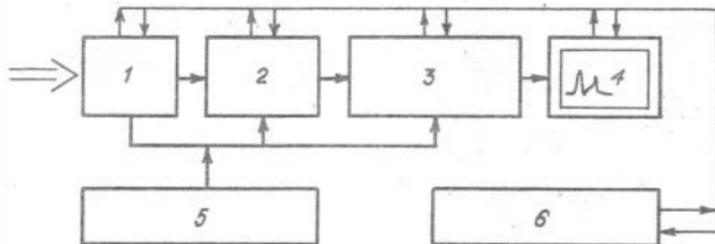
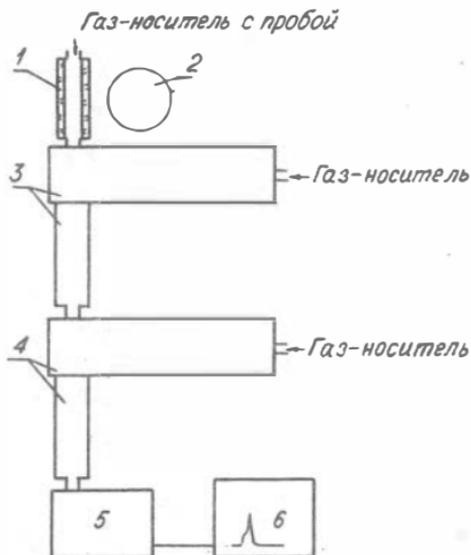


Рис.3. Блок-схема хроматографического газоанализатора с детектором МояК.

- 1 - устройство ввода; 2 - хроматографическая колонка; 3 - детектор МояК; 4 - самописец;
- 5 - газовый блок; 6 - блок электроники.

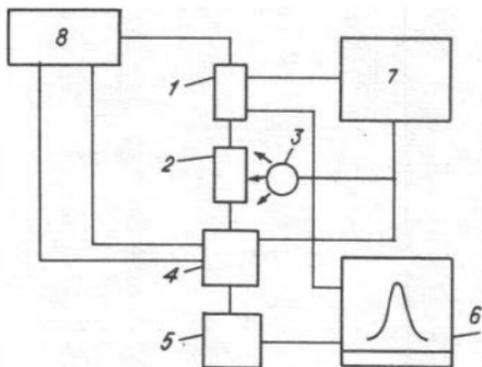


Рис.4. Блок-схема стенда для определения чувствительности метода МоЖК.

1-датчик паров  $W(CO)_6$ ; 2-фотореактор; 3-источник УФ-излучения; 4-КУСТ; 5-нефелометр; 6-регистрирующее устройство; 7-блок электроники; 8-блок подготовки газовых потоков.

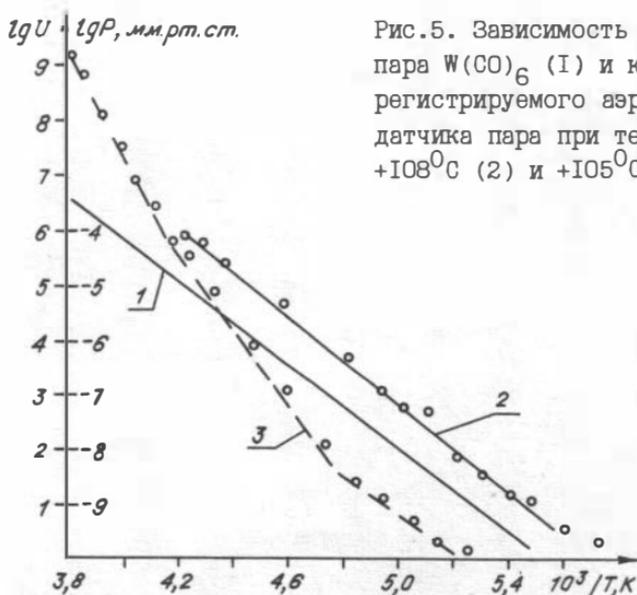


Рис.5. Зависимость давления насыщенного пара  $W(CO)_6$  (1) и концентрации регистрируемого аэрозоля от температуры датчика пара при температуре испарителя  $+108^{\circ}C$  (2) и  $+105^{\circ}C$  (3).

Рис.6. Датчик пара карбониллов металлов.

1-трубка из поливинилхлорида;  
2-карбонил; 3-стеклянные пробки.

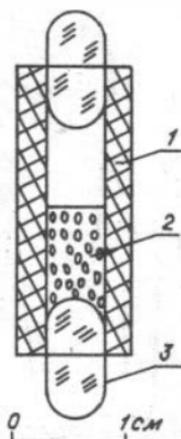
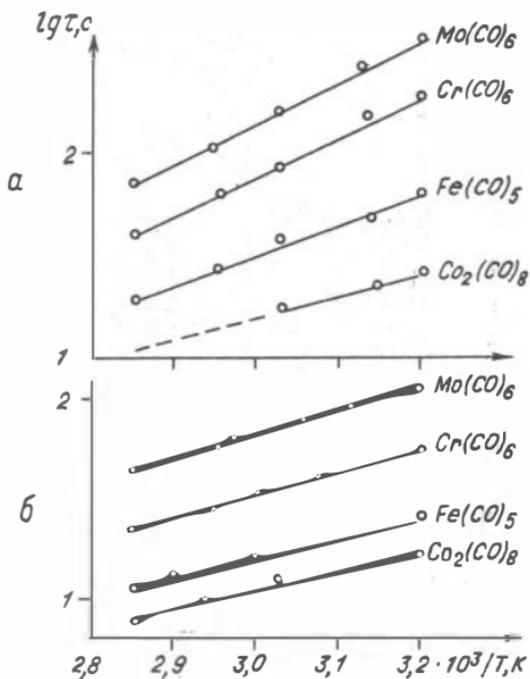


Рис.7. Зависимость исправленного времени удержания карбониллов от температуры колонки. а) - колонка с фазой Е-30I; б) - колонка с фазой Карбовакс 20М.



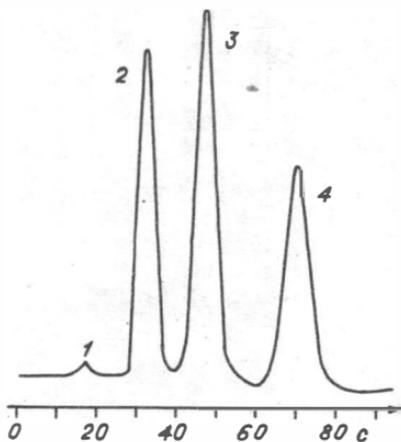


Рис.8. Хроматограмма смеси карбониллов на колонке с фазой ПЭГ-400.

Газ-носитель - аргон,  $60 \text{ см}^3/\text{мин}$ ;  
 $T_{\text{кол.}} = 40^\circ\text{C}$ ; 1 - воздух.  
 2 -  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , 3 -  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  
 4 -  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .

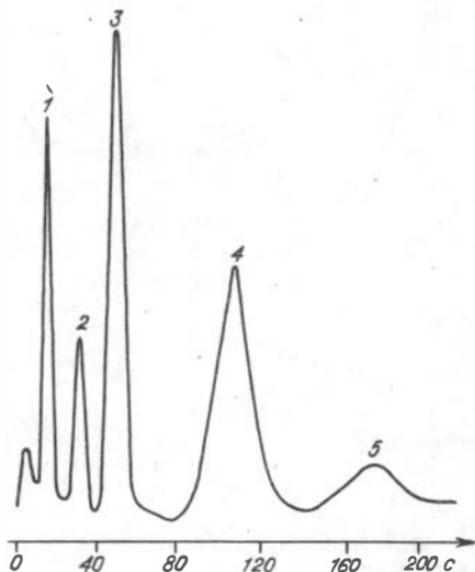


Рис.9. Хроматограмма смеси карбониллов на колонке с фазой Е-301.

Газ-носитель - аргон,  
 $60 \text{ см}^3/\text{мин}$ ;  $T_{\text{кол.}} = 40^\circ\text{C}$ ;  
 1 - воздух, 2 -  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  
 3 -  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , 4 -  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  
 5 -  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .

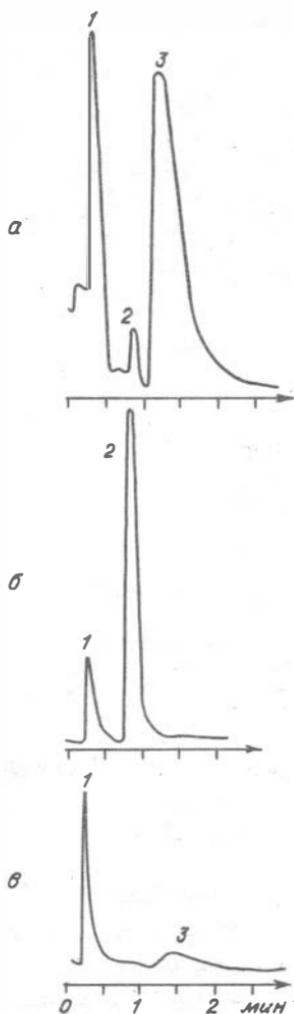


Рис.10. Хроматограммы пробы газа над грунтом (а), реперного датчика  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (б) и воздуха (в). [ Толбачик - 83 ].

Колонка с E-301, газ-носитель - аргон,  $60 \text{ см}^3/\text{мин}$ ;  $T_{\text{кол.}} = 65^\circ\text{C}$ ; 1 - воздух; 2 -  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ; 3 - неидентифицированный компонент.

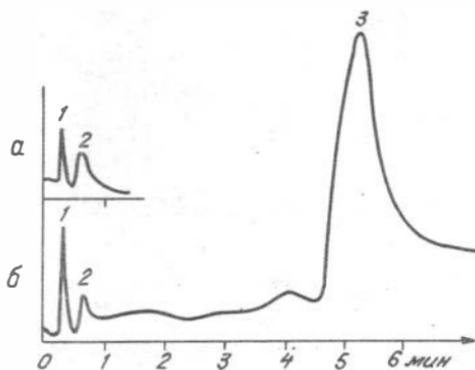


Рис.11. Хроматограммы пробы газа над грунтом (б) и реперного датчика  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (а) [ Толбачик - 83 ]. Колонка с ПЭГ-115, газ-носитель аргон,  $60 \text{ см}^3/\text{мин}$ ;  $T_{\text{кол.}} = 70^\circ\text{C}$ ; 1 - воздух; 2 -  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ; 3 - неидентифицированный компонент.

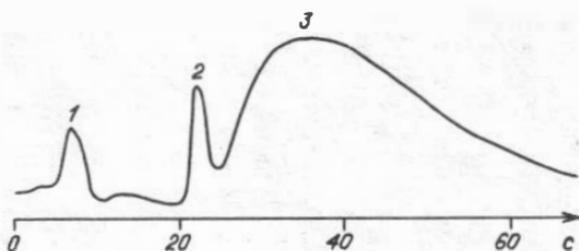


Рис.12. Хроматограмма пробы газа над грунтом. [ Узон - 82 ]

Колонка с Е-301, газ-носитель - аргон,

$60 \text{ см}^3/\text{мин}$ ;  $T_{\text{кол.}} = 130^\circ\text{C}$ ;

1 - воздух; 2 -  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ;

3 - неидентифицированный компонент.

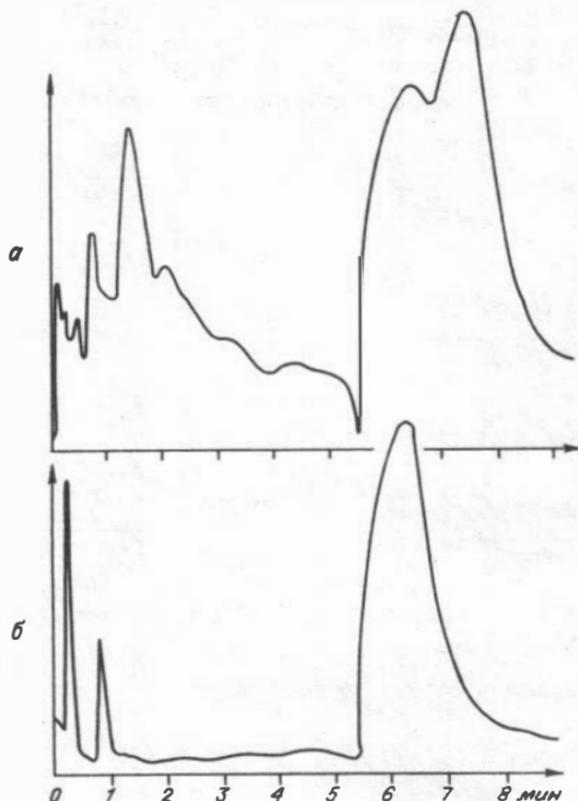


Рис.13. Хроматограммы газовых проб.

[ Узон - 83 ]

Колонка с Карбоваксом

20М; газ-носитель - аргон,  $60 \text{ см}^3/\text{мин}$ ;

$T_{\text{кол.}} = 56^\circ\text{C}$ ;

а) - выдержка концентратора 12 часов под конусом на термальной площадке;

б) - выдержка концентратора 16 часов в сосуде с грунтом.



Рис.14. Хроматограмма пробы газа над грунтом в сосуде, выдержка концентратора 7 часов. [ Узон - 83 ]  
Колонка с Е-301;  
газ-носитель - аргон,  
 $60 \text{ см}^3/\text{мин}$ ;  
 $T_{\text{кол.}} = 56^\circ\text{C}$ .

Рис.16. Зависимость сигнала ( площадь пика ) от массы диметилртути в пробе.

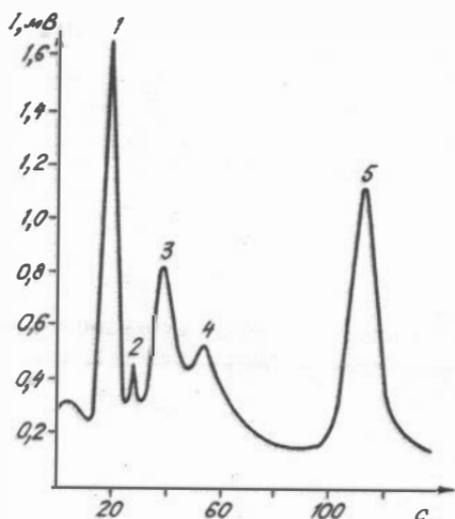
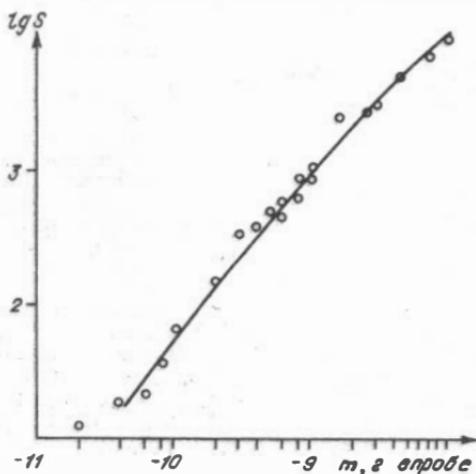


Рис.15. Хроматограмма пробы раствора диметилртути в диметиловом эфире.

Колонка с Карбоваксом 20М; газ-носитель - аргон,  $60 \text{ см}^3/\text{мин}$ ;  
 $T_{\text{кол.}} = 56^\circ\text{C}$ ; 1 - воздух, 2 - неидентифицированный пик, 3 - диметиловый эфир, 4 -  $\text{CH}_3\text{I}$ , 5 -  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ .



**Утверждено к печати**  
**Институтом геологии и геофизики СО АН СССР**

**Технический редактор Н.Н.Александрова**

---

**Подписано к печати 6.12.89. МН 10532.**  
**Бумага 60x84/16. Печ.л.2,25. Уч.-изд.л.1,85.**  
**Тираж 200. Заказ 447. Бесплатно.**

---

**Институт геологии и геофизики СО АН СССР**  
**Новосибирск, 90. Ротапринт.**