

В. А. Какуля^{1,2}, М. Н. Балдин^{1}*

Особенности применения пассивных концентраторов в геохимической съемке по аренам

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук (ИНГГ СО РАН), г. Новосибирск, Российская Федерация

² Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Российская Федерация

* e-mail: BaldinMN@ipgg.sbras.ru

Аннотация. В работе рассмотрены особенности применения пассивных концентраторов в геохимической съемке по аренам для уменьшения погрешности их определения. В процессе съемки – концентраторы хранятся в контейнерах перед установкой в шурфы и после выемки из шурфов. Определено влияние герметичности контейнеров на возникновение техногенных загрязнений концентраторов. Также определено уменьшение во времени количества сорбированных арен на концентраторах, при их помещении в очищенный контейнер на период до анализа на газовом хроматографе. Показано насколько изменяется коэффициент обогащения (КО) концентраторов при использовании корректировки падения интенсивности светового потока (ИСП) высокочастотной ультрафиолетовой лампы (ВУФ-лампы) фото-ионизационного детектора. Сформулированы методические рекомендации по порядку применения пассивных концентраторов и учета их аналитических характеристик в определении уровня измеренных арен в технологии геохимической съемки.

Ключевые слова: пассивные концентраторы, коэффициент обогащения, рекомендации по применению пассивных концентраторов

V. A. Kakulya^{1,2}, M. N. Baldin^{1}*

Features of the use of passive concentrators in geochemical surveys of aromatic hydrocarbons

¹ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPGG SB RAS), Novosibirsk, Russian Federation

¹ Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russian Federation

* e-mail: BaldinMN@ipgg.sbras.ru

Annotation. The paper considers the features of the use of passive concentrators in geochemical surveying of arenas to reduce the error of their determination. During the survey, the concentrators are stored in containers before installation in the pits and after excavation from the pits. The influence of container tightness on the occurrence of technogenic contamination of concentrators is definitely determined. A decrease in the amount of sorbed arenes on concentrators over time was also determined when they were placed in a purified container for the period before analysis on a gas chromatograph. It is shown how the enrichment coefficient (KO) of the concentrators changes when adjusting the intensity drop of the luminous flux of a high-frequency ultraviolet lamp (HFU-lamp) of a photo-ionization detector. Methodological recommendations are formulated on the procedure for using passive concentrators and taking into account their analytical characteristics in determining the level of measured arenes in geochemical surveying technology.

Keywords: passive concentrators, enrichment coefficient, recommendations for the use of passive concentrators

Введение

Концентрации аренов C_6-C_8 , мигрирующих на дневную поверхность, находятся на уровне пороговых значений для газоаналитических приборов. Поэтому в геохимической съемке для их регистрации часто используют пассивные концентраторы (ПК), которые выступают в качестве «накопителя-усилителя» сигнала.

В процессе съемки концентраторы помещаются в шурф на 40-50 см с помощью устройства пробоотбора паров углеводородов (УВ) [1], и по истечению времени вынимаются для анализа сорбированных веществ на газовом хроматографе (ГХ). Концентраторы хранятся в контейнерах объемом 15 мл перед экспонированием и после съема. Аналитические характеристики концентратора зависят от ряда условий их применения – объем сорбента; объем контейнера хранения ПК; герметичность контейнера; сохранность сорбируемых веществ на ПК при их помещении в контейнер ограниченного объема после насыщения.

Цель работы: 1) определение влияния процесса хранения концентраторов в контейнерах на изменение количества сорбированных веществ; 2) введение нового способа определения коэффициента обогащения (КО) концентраторов.

Задачи исследований:

1. Установить влияние герметичности контейнеров при длительной транспортировке ПК.
2. Определить порядок очистки контейнеров.
3. Определить КО концентраторов с применением новой методики.
4. Определить десорбцию аренов C_6-C_8 с насыщенных ПК при их помещении в контейнеры.

На основании полученных результатов рекомендовать порядок применения пассивных концентраторов.

Экспериментальная часть

Материалы и оборудование:

– **Концентраторы** изготовлены в виде трубок из нержавеющей стали длиной 30 мм, внешним диаметром 6.5 мм с толщиной стенок 0.3 мм (объем концентраторов 0.8 см^3), на внутреннюю поверхность трубок нанесен слой (до 100 мкм) гидрофобного сорбента – полидиметилсилоксана SE-30 [2]. Термостойкость сорбента до 200 °С.

– **Портативный поликапиллярный газовый хроматограф (ГХ) ЭХО-В-ФИД** с фотоионизационным детектором (ФИД). Порог определения по толуолу составляет 1.3 ppt. Поликапиллярная колонка (960 капилляров, диаметром 40 мкм каждый) длиной 220 мм, с фазой SE-30 толщиной 0.6 мкм.

– **Система микропотоков «МИКРОГАЗ ФМ40»** использовалась в качестве источника следовых концентраций C_6-C_8 . Постоянным потоком очищенного

воздуха $N = 250 \text{ см}^3/\text{мин}$ подавались концентрации: бензола $C_B = 84 \text{ ppt}/\text{мин}$; толуола $C_T = 99 \text{ ppt}/\text{мин}$; м-ксилола $C_{M\text{-кси}} = 31.3 \text{ ppt}/\text{мин}$; о-ксилола $C_{O\text{-кси}} = 48 \text{ ppt}/\text{мин}$. Совокупная погрешность прибора и ампул-источников производства ООО «Мониторинг» - 11.0% [3-4].

– **Измеритель влажности и температуры ИТВТМ-7 М** производства ЗАО ЭКСИС (погрешность $\pm 0.1^\circ\text{C}$).

– **Барботер** – «вода-воздух» с потоком 30-70 мл/мин.

– Пинцет, чашка Петри, стеклянные контейнеры «Vials Amber glass 15 mL».

1. Влияние времени хранения концентраторов в контейнерах на их аналитические характеристики

1.1. Техногенные загрязнения за счет недостаточной герметичности контейнеров. Определялось увеличение концентраций аренов при транспортировке ПК на 3 000 км. Был проведен натурный эксперимент. На время проведения геохимических работ в Бодайбинском районе Иркутской области были взяты 36 очищенных пассивных концентраторов, 4-е из которых были «транспортными» т.е. оставались в контейнерах на всем протяжении работ. Транспортировка сопровождалась наличием техногенных источников, например, канистр с бензином и соляной кислотой. По возвращению через 1 месяц, в лаборатории ИНГГ СО РАН были проведены измерения концентраторов на ГХ ЭХО-В-ФИД с концентрационным инжектором при температуре 23°C . На рис. 1 представлены хроматограммы, полученные от транспортного концентратора № 4-24 и полевого № Н14.

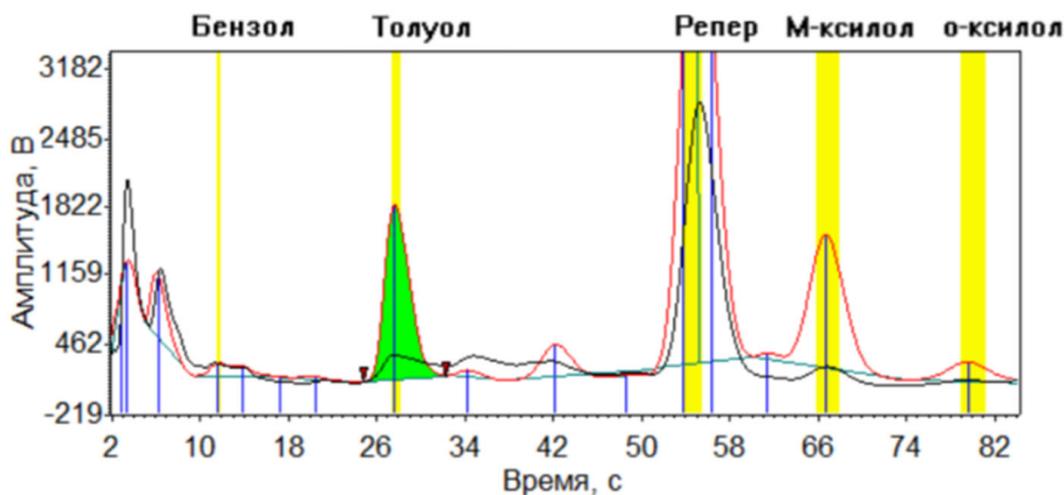


Рис. 1. «Транспортная» хроматограмма (красным) и «полевая» (черным)

Результаты измерений показали, что «транспортные» концентраторы абсорбировали значительное количество аренов $C_6\text{-}C_8$ (табл. 1).

Таблица 1

Концентрации аренов С₆-С₈ в [г/см³] «транспортных» концентраторов

№ концентратора	Толуол (×10 ⁻¹² г/см ³)	Бензол (×10 ⁻¹² г/см ³)	М-ксилол (×10 ⁻¹² г/см ³)	О-ксилол (×10 ⁻¹² г/см ³)
Н27	74.5	13.1	50.14	2.63
Н18	92.9	8.7	48.25	2.27
5-224	81.2	15.8	134.73	12.30
4-24	57.5	14.0	79.89	4.10
<i>Среднее</i>	<i>76.5</i>	<i>12.9</i>	<i>78.25</i>	<i>5.32</i>
<i>СКО (%)</i>	<i>19.33</i>	<i>23.22</i>	<i>51.55</i>	<i>88.61</i>

Концентрации аренов, полученные от транспортных ПК в среднем на 1 порядок или в несколько раз больше концентраций, полученных от концентраторов, экспонированных в поле, и даже превышают концентрации по толуолу, бензолу и о-ксилолу у полевых концентраторов Н10 и Н4 (шурф №1-4), которым соответствует наибольший сигнал (табл. 2).

Таблица 2

Концентрации аренов С₆-С₈ шурфа №1-4

№ Шурф (концентраторы)	Толуол (×10 ⁻¹² г/см ³)	Бензол (×10 ⁻¹² г/см ³)	М-ксилол (×10 ⁻¹² г/см ³)	О-ксилол (×10 ⁻¹² г/см ³)
Шурф №1-4 Т≈23°С (Н10; Н4)	52.99	13.99	32.90	Нет
<i>СКО (%)</i>	<i>11.20</i>	<i>59.05</i>	<i>18.05</i>	

Результаты исследований показали: 1) целесообразность анализа содержимого на ПК непосредственно в поле; 2) необходимость предварительной очистки концентраторов перед экспонированием в поле.

При экспрессной съемке с портативным ГХ в поле, концентраторы все равно пребывают некоторое время в контейнерах на этапе съема и переноса к полевой лаборатории. Обычно это занимает от 3-х до 12-ти часов. Поэтому нужно было убедиться в герметичности контейнеров в присутствии фоновых концентраций аренов на уровне ррт. Для этого очищенные концентраторы оставляли в очищенных контейнерах на 20, 50, 95 и 145 часов. По прошествии времени проводились измерения и полученные концентрации сравнивали с очищенными концентраторами. Результаты измерений представлены на рис.2.

Из рис. 2. можно наблюдать, что повышение и колебания концентраций бензола происходят из-за его сорбции в процессе манипуляций с концентратором при анализе, ввиду его большей летучести. Концентрации остальных, менее летучих аренов не увеличиваются и находятся на уровне пороговых значений 1 ррт. На основании этих результатов можно заключить, что герметичность контейнеров позволяет держать насыщенные ПК 12 часов и 1 сутки на этапе съема и переноса в полевую лабораторию.

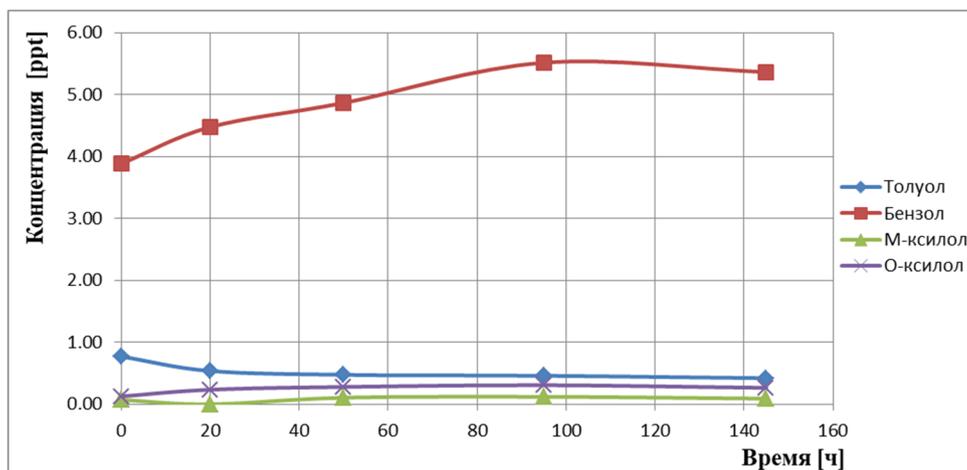


Рис. 2. Изменение концентраций C₆-C₈ от времени пребывания в контейнерах

1.2. Очистка контейнеров. Во время работы с ПК и контейнерами было обнаружено, что перед помещением концентраторов в контейнеры, последние лучше продувать влажным воздухом (например, с помощью барботера), иначе происходит увеличение фоновых значений аренов, особенно толуола. Ниже, на рис. 3., показаны хроматограммы анализа концентратора из контейнера, продутого очищенным влажным воздухом и сухим воздухом с одновременным нагреванием контейнера.

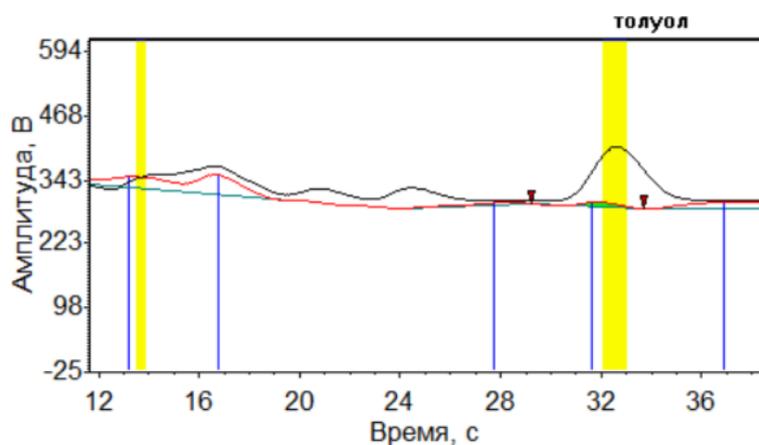


Рис.3. Уменьшение фонового значения толуола после продувки контейнера влажным воздухом (хроматограмма выделена красным)

Из рис. 3. видно, что высота пика толуола, полученная от анализа концентратора с продувкой контейнера сухим воздухом, в 10 раз превышает высоту пика толуола, полученную с продувкой влажным для того же концентратора: 104.44 В и 10.17 В соответственно. В этой связи очистка контейнеров влажным воздухом была принята в порядок подготовки работы с ПК.

1.3. Определение десорбции веществ С₆-С₈ на насыщенном концентраторе при его хранении в контейнере. Концентраторы закладывают в шурфы. Они экспонируются и пребывают в потоке УВ *N*, с концентрациями бензола, толуола и ксилолов *C*_{БТК}. После насыщения ПК их вынимают из шурфа, а, следовательно, и из потока *N* и закрывают в контейнере крышкой с тефлоновой прокладкой. За это время, частично или полностью, воздух успеваеет занять объем контейнера *V*, что, в отсутствии техногенных источников, приведет к десорбции концентраций УВ с ПК до значений *C'*_{БТК} после установления равновесия с новой воздушной фазой контейнера *V'*.

Для оценки падения концентраций С₆-С₈ в лабораторных условиях после насыщения концентраторов их помещали в предварительно очищенные влажным воздухом контейнеры на 50, 100, 200, 400 мин и 12, 24, 96 ч, чтобы определить на сколько существенно падение УВ, и меняется ли оно с течением времени. Исследования проводили при температуре 22-24 °С. Результаты измерений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Падение концентраций БТК после вынимания концентраторов из потока и помещения в очищенные контейнеры с течением времени при *T* = 22-24 °С

Время	Толуол (%)	Бензол (%)	М-ксилол (%)	О-ксилол (%)
50 мин	-22	-46	-15	-13
100 мин	-25	-44	-15	-14
200 мин	-27	-50	-17	-14
400 мин	-24	-46	-19	-19
12 ч	-24	-52	-23	-22
1 сут	-27	-50	-22	-21
4 сут	-31	-53	-27	-21
Среднее	-26	-49	-20	-18
СКО (%)	10.7	7.0	23.7	21.3

Из табл. 3 очевидно, что максимальное падение концентраций: толуола – 31 %; бензола – 53 %; м-ксилола – 27 %; о-ксилола – 21 %. При этом, с течением времени падение увеличивается за счет сорбции УВ стенками контейнера и их недостаточной герметичности. Из чего следует, что закрытые контейнеры обеспечивают через 1 сутки сохранность концентраций: толуола до 73 %; бензола до 50 %; м-ксилола до 78 % и о-ксилола до 79%.

2. Исправление КО с учетом корректировки ИСП ВУФ-лампы

Ранее КО рассчитывались без учета корректировки падения ИСП. В настоящей работе КО определялся с корректировкой амплитуд высот хроматографических пиков. Калибровка и корректировка осуществлялись с помощью петлевого автодозировочного инжектора [5].

KO определялись из отношения высот пиков A_K , полученных измерением концентратора, к высотам пиков A_{II} , полученных анализом с помощью АПД потока, в котором концентратор насыщался. Корректировка высот пиков УВ осуществлялась согласно патенту [6]. С учетом корректировки, поправки температуры и давления:

$$KO = \frac{A_K}{A_{II} \cdot k} \cdot G, \quad (1)$$

$$k = A \times \ln(t) + B, \quad (2)$$

где: k – корректировочный коэффициент, компенсирующий падение амплитуд УВ в результате падения ИСП, к значениям, полученным через 1 час после включения прибора (ВУФ-лампы); коэффициенты A и B находятся экспериментально для конкретной конфигурации ФИД – лампа – генератор – термостат ФИД в ГХ [6]; G – поправочный коэффициент, приводящий значения к $T = 23$ °С и $p = 760$ мм.рт.ст.

Насыщение концентраторов осуществляли с использованием системы микропотоков «Микрогаз ФМ40» согласно схеме [7]. С потоком очищенного воздуха ~ 250 см³/мин в колбу, где одновременно насыщаются 10 концентраторов, подаются бензол, толуол, м-ксилол и о-ксилол на уровне 10^{-12} г/см³ с погрешностью ± 11 %. Концентраторы выдерживали в колбе 4 часа при температуре 23 °С.

После насыщения, концентраторы анализировали на ГХ. Время нагрева в камере ввода при $T=200$ °С было взято равным 35 секунд согласно [7]. Манипуляция с концентраторами при их переносе из колбы в прибор включала полевую процедуру, при которой концентраторы из контейнера помещаются сначала в чашку Петри, а затем вставляются в камеру ввода ГХ. Чашка Петри использовалась для унификации процедуры помещения концентратора в ГХ. Время помещения концентратора в ГХ составляло не более 30 секунд.

В табл. 4. приведены коэффициенты обогащения с учетом корректировки для 10-ти концентраторов. СКО определено для каждого арена по 3-ем измерениям.

Таблица 4

Коэффициенты обогащения для 10-ти концентраторов с учетом корректировки падения ИСП

№ Концентра- тора	Толуол	СКО (%)	Бен- зол	СКО (%)	М-кси- лол	СКО (%)	О-кси- лол	СКО (%)
Н3	63.24	3.70	19.46	10.29	145.21	1.63	167.52	2.26
Н4	58.40	4.47	15.54	9.07	151.54	10.15	161.05	4.57
Н5	65.26	4.16	18.76	7.81	149.35	3.65	170.62	3.30
Н7	61.73	8.83	17.90	9.72	143.97	6.21	165.79	7.29
Н8	70.95	6.55	20.07	11.18	178.05	7.45	203.33	8.09

№ Концентра-тора	Толуол	СКО (%)	Бен-зол	СКО (%)	М-кси-лол	СКО (%)	О-кси-лол	СКО (%)
Н10	66.31	8.13	22.56	8.45	165.41	5.48	176.32	6.41
Н13	63.48	0.96	18.72	1.65	143.82	2.51	165.71	1.69
Н14	63.25	4.52	18.25	7.65	154.32	5.04	166.24	5.20
Н15	58.69	7.59	17.66	8.34	150.98	4.10	174.39	4.50
Н16	61.56	9.27	19.93	7.72	155.46	4.37	178.90	4.31
<i>макс. СКО(%)</i>		<i>9.27</i>		<i>11.18</i>		<i>10.15</i>		<i>8.09</i>
<i>среднее</i>		<i>5.82</i>		<i>8.19</i>		<i>5.06</i>		<i>4.76</i>

С учетом корректировки погрешность определения концентраций с помощью ПК будет составлять: для толуола 18%; для бензола 19%; для ксилолов 16-17%.

Заключение

По результатам проведенных исследований были составлены методические рекомендации по использованию пассивных концентраторов в полевой геохимической съемке по аренам C₆-C₈:

1. Определить КО концентраторов согласно методике корректировки падения интенсивности светового потока ВУФ-лампы.
2. Очистить контейнеры влажным воздухом перед помещением в них ПК.
3. Перед установкой концентраторов в шурфы необходимо очистить их в термодесорбере и на ГХ.
4. После выемки концентраторов из шурфов они содержатся в контейнерах, герметично закрытых крышками. Герметичность контейнеров (в отсутствии техногенных источников) обеспечивает сохранность уловленных веществ на ПК в течение суток, что достаточно для съема концентраторов и их переноса в полевую лабораторию. При этом, при объеме контейнера – 15 мл, на концентраторе сохраняется: 75% толуола; 55% бензола; 85% для ксилолов.
5. Анализ содержимого ПК во время геохимической съемки проводить на ГХ в полевой лаборатории.

Благодарности

Авторы выражают большую благодарность за помощь и обсуждение работы В. М. Грузнову. Работа выполнена в рамках ПФНИ РФ, проект FWZZ-2022-0027 (ИНГГ СО РАН).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Балдин М. Н., Грузнов В. М., Карташов Е. В., Эмильевич А. Э., Сидельников В. Н. Устройство пробоотбора паров углеводородов / Свидетельство о гос. регистрации, патент RU 81344 U1 от 10.03.2009, Бюл № 7.
2. Грузнов В. М., Балдин М. Н., Науменко И. И., Карташов Е. В., Прямов М. В. Портативная газовая хроматография с пассивными концентраторами для экспрессной геохимической

ской съемки по ароматическим углеводородам // Химический анализ в геологии и геохимии. – 2016. – С. 555-564.

3. Руководство по эксплуатации СКБД.229655.016 РЭ. Установки динамические «Микрогаз ФМ» – рабочие эталоны 1-го разряда.

4. [Электронный ресурс]: Источники микропотоков газов и паров ИМ. <http://www.ooo-monitoring.ru/products/calibr/pmt/im/>(дата обращения 29.03.2024).

5. Балдин М. Н., Грузнов В.М., Симаков В. А. Устройство ввода пробы в газовый хроматограф / Свидетельство о гос. регистрации, патент RU 2399044 С1 от 10.09.2010, Бюл. № 25.

6. Балдин М. Н., Грузнов В. М., Науменко И. И. / Полезная модель: Газовый хроматограф с фотоионизационным детектором с безэлектродной лампой с текущей корректировкой калибровки / Свидетельство о гос. регистрации, патент RU 204530 U1 от 28.05.2021, Бюл. № 16.

7. Грузнов В. М., Балдин М. Н., Малышева А. О. Ввод пробы ароматических соединений с концентраторов в поликапиллярную колонку методом термической десорбции // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23. – № 3. – С. 370-376.

© В. А. Какуля, М. Н. Балдин, 2024