

МАССПЕКТРОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ СКЛАДУ ПОВІТРЯ ТА ГАЗОВИХ ВКЛЮЧЕНЬ В СОЛЯНИХ ПЛАСТАХ ПІДЗЕМНОГО ВІДДІЛЕННЯ УКРАЇНСЬКОЇ АЛЕРГОЛОГІЧНОЇ ЛІКАРНІ

С.В.Микуланинець, Й.П.Шаркань, М.Ю.Січка, Я.В.Чонка^{**},
І.С.Лемко^{*}, С.С.Бочкай^{**}

НДІ ФХТТ Ужгородського держуніверситету,
^{*}НПО «Реабілітація», м. Ужгород,

^{**} Українська алергологічна лікарня, с.м.т.Солотвино

Досліджено склад атмосфери в різних галереях спелеотерапевтичного відділення з допомогою маспектрометра статичного типу (МИ-1201). Виявлено, що в поперечних галереях вміст вуглекислого газу більше у три рази порівняно з боковими, в які поступає повітря із вентиляційної системи. Вміст молекулярного кисню в галереях підземного відділення відповідає його кількості в атмосфері на поверхні. Кількість метану в підземному відділенні збільшена в два рази порівняно з атмосферою на поверхні, причому в бокових галереях його вміст більший ніж у поперечних. Склад десорбованих газів і газових включень у пластах кам'яної солі в шахті залежить від типу соляних пластів (біла, сіра сіль і сталактитоподібні соляні утворення) які відповідно зв'язані з фізико-хімічними умовами утворення солі.

Вступ

Для лікування хворих бронхіальною астмою широко використовується немедикаментозне лікування в умовах мікроклімату соляних шахт. Позитивний ефект лікування досягається за рахунок наявності в підземному відділенні в першу чергу високодисперсного аерозольного середовища з постійною концентрацією хлористого натрію, оптимальними температурою, вологістю та газовим складом повітря [1].

У зв'язку з цим, представляло інтерес визначення особливостей складу газової фази в галереях підземного відділення Республіканської алергологічної лікарні та визначення фізичної природи і хімічного складу газових включень в соляних пластах.

1. Методика досліджень

Дослідження проводились з допомогою маспектрометра статичного типу МИ-1201, іонний пучок в якому формується іонізацією атомів та молекул газів електронним пучком з енергією іонізуючих електронів від 0 до 100 еВ. З метою ідентифікації уламкових та двічі

заряджених іонів, для всіх реєстрованих у маспектрі комплексів проводилось вимірювання кривих ефективності іонізації[2]. Аналіз одержаних маспектрів проводився з врахуванням досліджених в одних і тих же умовах складу газової фази навколишнього середовища.

Для дослідження складу газових включень та адсорбованих газів в соляних пластах розроблено та виготовлено із нержавіючої сталі спеціальну приставку до маспектрометра МИ-1201 у вигляді двохзонної камери (рис.1). Верхня частина камери виготовлена із труби довжиною 205 мм і внутрішнім діаметром 72 мм охолоджується проточною водою за допомогою холодильника (9) до кімнатної температури. Температура нижнього циліндра (діаметром 72 мм та висотою 80 мм) може регулюватися при допомозі нагрівного елемента потужністю 600 Вт в межах 20 - 500 °С. Контроль температур верхньої (10) та нижньої (11) камер здійснюється з допомогою термопар (8), а тиску газів у верхній камері з допомогою манометра (1) та манометричного

перетворювача (4). Досліджувані зразки кам'яної солі розміщуються в кварцовій ампулі (6) вставленій в нижній циліндр (11), який нагрівається нагрівним елементом (12). Таким чином газ десорбований з кам'яної солі збираються у верхній охолодженій камері при постійній температурі, незалежно від величини температури нижньої камери. Перед процесом нагрівання солі повітря з камери відкачується до 0.133 Па, після чого включається нагрівач і підтримується задана температура в нижній частині камери. Десорбовані газ через патрубок (5) підводяться до системи напуску маспектрометра, яка дозволяє здійснювати дозований напуск газів у джерело іонів маспектрометра.

Відбір газових проб проводився у бокових, де поступає повітря з вентиляційного горизонту, та поперечної галереї підземного відділення Республіканської алергологічної лікарні. Зразки кам'яної солі відбиралися в підземному відділенні із соляних пластів білої та сірої солі у вигляді масивних блоків масою ~ 1 кг, а також в вентиляційному горизонті сталактито-подібних відростків.

Напуск проб в іонне джерело маспектрометра проводився у в'язкому режимі через капілярну трубку для усунення фракціонування, яке може сильно впливати на постійність складу газової суміші, а відповідно, і на точність вимірювань.

2. Склад парогазової фази в галереях підземного відділення

Результати визначення парогазової фази маспектрометричним методом з врахуванням ізотопної поширеності елементів приведені в таблиці 1. Всі представлені маспектри приведені до найбільш інтенсивної лінії молекулярного азоту (N_2) з масовим числом 28. Основні складові парогазової фази визначені в маспектрах є: N_2 , O_2 , H_2O , Ar , CO_2 , Ne та CH_4 . Крім вказаних в маспектрах спостерігаються значна кількість ліній, які відповідають уламковим іонам, утвореним при іонізації молекул електронним пучком. Природа утворених іонів визначалась дослідженням кривих ефективності іонізації кожного фрагмента маспектру. На рис.2 приведено для прикладу криві залежності інтенсивності лінії відповідної за молекулярний іон $^{32}O_2^+$ та атомарний $^{16}O^+$ від енергії іонізуючих електронів. Екстраполяція прямолінійних ділянок одержаних кривих ефективності іонізації до осі абсцис вказує на величину енергії появи кожного типу утвореного іона. Як видно із графіка, утворення іона O^+ починається при енергіях іонізуючих електронів ~30 еВ, що вказує на його уламковий характер, оскільки потенціал появи атомарного іона O^+ складає ~10 еВ. Таке дослідження кривих ефективності іонізації дозволило визначити наявність в одержаних маспектрах таких уламкових іонів: C^+ , CH^+ , N^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , O^+ , OH^+ , $C_2H_5^+$, CO_2^+ .

Таблиця 1.

Рєєстр.іони	M_0 , а.о.м.	Навкол.середов.	Бокова галерея	Поперечна галерея
C^+	12		0.32	0.073
CH^+	13			
N^+, CH_2^+	14	7.46	7.6	7.75
CH_3^+	15	0.117	0.139	0.18
O^+, CH_4^+	16	2.58	2.76	2.82
OH^+	17	0.7	0.58	0.5
H_2O^+	18	6.83	2.8	2.67
Ne^+	20	0.22	0.21	0.22
N_2^+	28	100	100	100
$C_2H_5^+$	29	0.71	0.77	0.81
O_2^+	32	22.1	22.8	22.3
Ar^+	40	1.85	1.82	1.86
CO_2^+	44	0.23	0.24	0.44

Одержані маспектри дозволили виявити особливості складу парогазової атмосфери підземного відділення в порівнянні зі складом атмосфери на поверхні шахти (табл. 1). Зокрема, виявлено збільшений вміст кисню та вуглекислого газу при одночасному зменшенні кількості азоту в підземному відділенні в порівнянні з навколишнім середовищем, що можливо зв'язано з фракціонуванням газів різної молекулярної маси в вентиляційній системі. В той же час наявність інертних газів неону та аргону практично не міняється, можливо за рахунок великої текучості інертних газів. Важливим виявленим результатом є збільшений в ~1.5 раз вміст метану по відношенню до поверхні. Даний результат зафіксовано по уламковому іону $^{15}\text{CH}_3^+$ оскільки молекулярний іон метану в маспектрі співпадає з уламковим іоном $^{16}\text{O}^+$. Наявність водяної пари в складі атмосфери визначалась з допомогою молекулярного $^{18}\text{H}_2\text{O}^+$ та уламкового іону $^{17}\text{OH}^+$. Оскільки вологість підземного відділення є значно меншою ніж на поверхні, за рахунок адсорбції парів води соляними стінками вентиляційних систем та галерей, то відповідно і інтенсивність вказаних ліній для проб підземного відділення є меншою.

Із таблиці 1 видно, що основні компоненти парогазової фази мають деякі особливості в залежності від місця розміщення галерей з яких відібрані проби повітря. Так, в боковій галереї підземного відділення, в яку йде подача повітря з вентиляційного люка, вміст O_2 збільшений на ~2.5 % в порівнянні з поперечною галереєю. В той же час наявність вуглекислого газу в поперечній галереї переважає його вміст в боковій вдвічі. Аналіз одержаних маспектрів вказує на збільшення метану в поперечній галереї, про що свідчить інтенсивність 15-ої та 16-ої масової одиниці. До особливостей парогазової фази підземного відділення можна віднести

також незначне збільшення водяної пари в боковій галереї.

Таким чином з одержаних результатів видно, що склад парогазової фази підземного відділення має такі особливості:

а. Перерозподіл між основними компонентами повітря викликаний фракціонуванням газів з різною молекулярною вагою.

б. Наявність збільшеної долі метану, який може виділятися в обмеженому об'ємі підземного відділення за рахунок присутності між шарами соляних пластів значної кількості органічних речовин.

в. Низька вологість за рахунок адсорбції водяної пари соляними стінками.

г. Залежність складу парогазової фази від геометричного розміщення галерей підземного відділення.

д. Залежність від роботи вентиляційних систем.

3. Склад десорбованих газів та включень в пластах кам'яної солі підземного відділення

В таблиці 2 представлені маспектри газових включень та десорбованих солями газів, які приведені по відношенню до лінії $^{40}\text{Ar}^+$, інтенсивність якої була практично постійною. З одержаних результатів видно, що зразки білої солі містять такі газові включення: CO_2 , H_2 , O_2 , H_2O та незначні включення вуглеводнів C_xH_y . Підвищення температури досліджуваної солі приводить до перерозподілу в маспектрі. Зокрема, молекулярний кисень при температурах вище 400°C починає взаємодіяти з органічними включеннями, що приводить до значного збільшення лінії $^{44}\text{CO}_2^+$ при одночасному зменшенні $^{32}\text{O}_2^+$. Відмічено також зменшення інтенсивності лінії $^{18}\text{H}_2\text{O}^+$, що очевидно зв'язано із зміною умов рівноваги солі з оточуючим зразки об'ємом і відповідно додатковою адсорбцією парів води за рахунок збільшення поверхні солі. Це

підтверджується і тим фактом, що після нагріву зразки солі у кварцевій ампулі після прогріву замість крупних блоків (~ 2x2x2 мм) стають мілкодисперсними. Підтвердженням взаємодії кисню з органічними включеннями є також те, що після прогріву утворена мілкодисперсна сіль темніє.

Одержані результати показали також, що в маспектрах для білої солі практично відсутні лінії, як молекулярні так і уламкові, які відповідають метану.

Для зразків сірої солі виявлено (табл. 2) значне збільшення основних газових включень в порівнянні з білою сіллю за виключенням азоту, інтенсивність якого практично не змінилась. Переважаючу долю всіх наявних включень в даних зразках складають вуглекислий газ та

пари води. До вказаних включень додається значна доля газів виникнення яких пов'язано з наявністю великої кількості органічних складових в сірій солі. Зокрема інтенсивність ліній пов'язаних з присутністю метану ($^{15}\text{CH}_3^+$) зростає в десятки разів в порівнянні з білою сіллю. Підтвердженням цього є також те що молекулярні іони метану $^{16}\text{CH}_4^+$ значно переважають уламкові іони кисню. Спостерігається також збільшення інтенсивностей ліній мас спектра, що відповідають більш складним вуглеводневим сполукам. Виявлено досить інтенсивні лінії CH_3Cl та незначну кількість фторидів, які практично відсутні в білій солі.

Таблиця 2.

Іони	M_0 а.е.м.	Сіль біла різкий нагрів $T=490^\circ\text{C}$	Сіль біла $T=115^\circ\text{C}$	Сіль біла $T=490^\circ\text{C}$	Сіль сіра $T=490^\circ\text{C}$	Сіль рекристалізован. сталакт. $T=490^\circ\text{C}$
1	2	3	4	5	6	7
C^+	12	0.09	0.042	0.33	4.5	1.38
CH^+	13				0.16	0.08
$\text{N}^+, \text{CH}_2^+$	14	3.84	2.73	3.45	1.93	2.23
CH_3^+	15	0.15		0.03	1.59	0.97
$\text{O}^+, \text{CH}_4^+$	16	2.57	1.55	1.58	13.7	6.99
OH^+	17	11.4	8	7.42	33.3	43.7
H_2O^+	18	46.7	34.42	33.87	143	191.3
F^+	19	0.177	0.07	0.06	0.81	1.16
$\text{Ar}^{++}, \text{Ne}^+, \text{HF}^+$	20	0.124	0.0957	0.075	0.33	0.4
CO_2^{++}	22				0.65	0.22
C_2H^+	25	0.07				
C_2H_2^+	26	0.062			0.5	0.4
C_2H_3^+	27	0.07		0.086	1.05	0.80
$\text{N}_2^+, \text{CO}^+, \text{C}_2\text{H}_4^+$	28	47.3	48.63	54.5	54	44.24
$\text{N}_2^+, \text{C}_2\text{H}_5^+$	29		0.4	0.32	1.82	1.48
$\text{C}_2\text{H}_6^+, \text{NO}^+$	30		0.095	0.097	0.61	0.45
O_2^+	32	4.1	11.05	1.47	6	4.66
C_3^+	36				0.05	0.04
C_3H^+	37				0.12	0.086
C_3^+	38		0.042		0.2	0.14
C_3^+	39	0.09	0.073	0.11	1.03	0.74
Ar^+	40	1	1	1	1	1
C_3H_5^+	41	0.115	0.042	0.12	1.65	1.11
1	2	3	4	5	6	7
C_3H_6^+	42	0.07		0.05	0.64	0.53

1	2	3	4	5	6	7
$C_3H_7^+$	43	0.13	0.06	0.075	0.87	0.81
CO_2^+	44	9.4	1.13	11.9	261	82.61
1	2	3	4	5	6	7
CO_2^+	45	0.132			3.1	1.23
CO_2^+	46	0.07			1.15	0.33
CO_2^+	47				0.12	0.05
C_4^+	48				0.05	
C_4H^+	49				1.2	0.07
$CH_3Cl^+, C_4H_2^+$	50	0.044	0.074	0.074	1.27	0.71
$C_4H_3^+$	51	0.035	0.1	0.074	0.18	0.15
$CH_3Cl^+, C_4H_4^+$	52		0.074	0.05	0.43	0.26
$CH_3Cl^+, C_4H_4^+$	52		0.074	0.05	0.43	0.26
$C_4H_5^+$	53	0.027			0.17	0.14
$C_4H_6^+$	54	0.027			0.07	0.06
$C_4H_7^+$	55	0.08			0.33	0.31
$C_4H_8^+$	56	0.044			0.57	0.34
$C_4H_9^+$	57	0.07			0.1	0.094
$C_4H_{10}^+$	58				0.08	0.094

Для зразків солі у вигляді сталактитоподібних відростків теж спостерігається багатий на складні комплекси маспектр. Особливістю для даного типу солі є найінтенсивніша лінія парів води, що очевидно зв'язано з рекристалізацією утворених сталактитоподібних відростків із пересичених водних розчинів з порівняно недалеким минулим. Наявність органічних газових включень набагато більша, ніж для зразків білої солі, але менша ніж для сірої солі. Виявлено збільшений вміст фторидних сполук в порівнянні з сірою сіллю.

Таким чином, аналіз одержаних результатів показує, що вміст газових

включень сильно залежить від типу досліджуваної солі і відповідно зв'язаний з фізико-хімічними умовами утворення солі.

1. Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии.- Л. "Химия", 1976.-151с.

2. Торохтин М.Д., Чонка Я.В., Лемко И.С. Спелеотерапия заболеваний органов дыхания в условиях микроклимата соляных шахт.- Ужгород. Изд. "Закарпаття".-1998.-287с.

MASS-SPECTROMETRY OF AIR CONTENT AND GAS INCRUSTATIONS IN SALT LAYERS OF UNDEGROUND SECTION OF UKRAINIAN ALERGOLOGICAL HOSPITAL

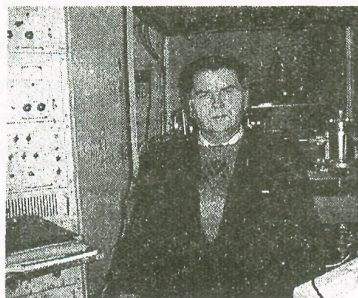
S.V.Mikulaninec, J.P.Sharkany, M.Y.Sichka, Y.V.Chonka **,
I.S. Lemko *, S.S. Bochkaj **

Institute of solid state physics and chemistry of Uzhgorod State University

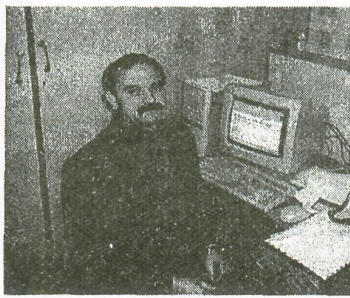
*Scientific-Practical Organization «Rehabilitation»,

**Ukrainian Allergologic Hospital, Solotvino

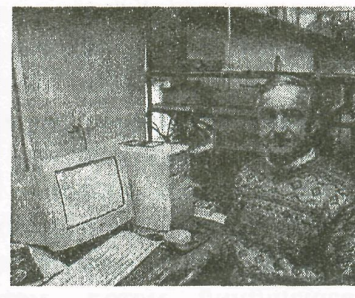
The content of air into stone-salt mine used speleotherapy was studied by static type mass-spectrometry. The CO₂ content galleries without ventilation was three times higher in comparison with ventilated cellars. The molecular oxygen content in air of galleries was the same as in above ground air, however, the content of methane in underground air was two times higher. The content of desorbed gases and gas incrustation into the layers of salt stones depends from the type of salt layers (white, gray or stalactite-like) formed under different physical and chemical conditions.



Степан Васильович Микуланинець - старший науковий співробітник НДІ ФХТТ
1939 року народження. В 1965 р. закінчив УжДУ



Йосип Петрович Шаркань - доцент УжДУ
1954 року народження. В 1976 р. закінчив УжДУ, канд. фіз.-мат наук з 1984 р.



Михайло Юрійович Січка - завідувач лабораторією інтегральної оптики НДІ ФХТТ
1946 року народження. В 1969 р. закінчив УжДУ, кандидат фіз.-мат наук з 1983 р.



Іван Степанович Лемко - директор НВО "Реабілітація".
1952 року народження. В 1975 р. закінчив УжДУ, кандидат мед. наук з 1988 р.



Ярослав Васильович Чонка - головний лікар Української алергологічної лікарні.
1951 року народження. В 1974 р. закінчив УжДУ, канд. мед. наук з 1986 р.