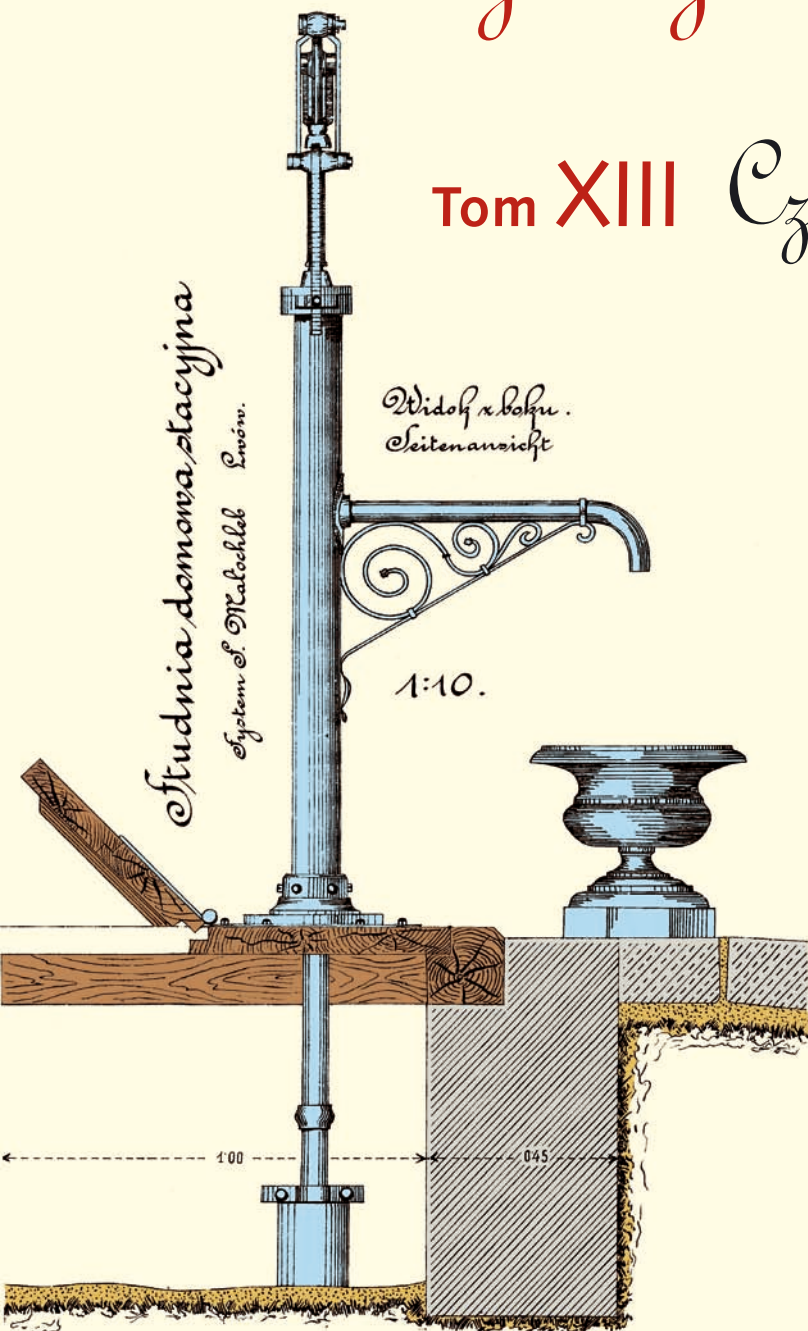


Współczesne problemy hydrogeologii

Tom XIII Część 2.





Wydanie publikacji zostało sfinansowane przez
Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

Recenzenci:

Jadwiga Szczepańska
Wojciech Ciężkowski
Józef Górski
Andrzej Kowalczyk
Ewa Krogulec
Grzegorz Malina
Jerzy Małecki
Marek Marciniak
Jacek Motyka
Marek Nawalany
Jan Przybyłek
Andrzej Rózkowski
Andrzej Sadurski
Andrzej Szczepański
Stanisław Staško
Stanisław Witczak
Andrzej Zuber

Redakcja: Andrzej Szczepański, Ewa Kmiecik, Anna Żurek

Teksty artykułów w częściach 2. i 3. zostały wydrukowane z wersji elektronicznej dostarczonej przez Autorów, metodą bezpośredniej reprodukcji (*camera ready*)

Projekt okładki i stron tytułowych: Andrzej Tomaszewski

Na okładce: fragment projektu studni miejskiej we Lwowie z 1906 roku
— ze zbiorów prof. **Antoniego S. Kleczkowskiego** (1922–2006)

Korekta: Zespół

Skład komputerowy systemem $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$: pre $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ t, www.pretext.com.pl

Druk: ROMA-POL, www.romapol.pl

ISBN-13 978-83-88927-16-4

Paweł Mochalski, Ireneusz Śliwka, Jan Lasa

Chromatograficzna metoda jednoczesnego oznaczania Ne, Ar, SF₆, freonu 11 i freonu 12 w wodach podziemnych

Chromatographic Method for Simultaneous Determination of Ne, Ar, SF₆, CFC-11 and CFC-12 in Groundwater

Słowa kluczowe

gazy szlachetne, znaczniki antropogeniczne, datowanie wód, temperatura zasilania, nadmiar powietrza, chromatografia gazowa

Key words

noble gases, anthropogenic tracers, groundwater dating, recharge temperature, excess air, gas chromatography

Abstract

A gas chromatographic method for simultaneous determination of Ne, Ar, SF₆, CFC-11 and CFC-12 in groundwater is presented. Samples are taken into special stainless steel vessels. Analytes of interest are extracted using a head-space method and analysed using a system consisting of four chromatographic channels. Detection limits for measured tracers are: 0.06 fmol/L (0.0081 pg/kg) for SF₆, 15 fmol/L (2.1 pg/kg) for CFC-11, 10 fmol/L (1.23 pg/kg) for CFC-12, 0.84 nmol/L (1.9×10^{-8} cm³STP/cm³) for Ne and 0.15 μmol/L (3.1×10^{-6} cm³STP/cm³) for Ar. The data of all five tracers serve for dating of young groundwaters, and for estimation of the recharge temperatures and excess air contents.

Wstęp

Gazy szlachetne wraz z niektórymi gazami śladowymi pochodzenia antropogenicznego (SF_6 , freony F-11, F-12, F-113,) są powszechnie stosowane w badaniach hydrologicznych (Cook, Herczeg, 2000; Porcelli i in., 2002; IAEA, 2006).

Przez wiele lat tryt wprowadzony w latach sześćdziesiątych XX wieku do atmosfery w wyniku testów jądrowych był uważany za idealny znacznik do datowania młodych wód podziemnych (Cook, Herczeg, 2000). Spadek jego stężenia w troposferze do poziomu tła spowodowany ograniczeniem prób jądrowych sprawił, iż jego stosowanie do datowania bardzo młodych wód stało się mniej wiarygodne. Dlatego w ostatnich latach poszukiwano alternatywnych metod datowania, mogących uzupełnić a nawet zastąpić metodę trytową. Z istotnym powodzeniem zastosowano do tego celu niektóre halogenopodobne węglowodory – freony (F-11, F-12 i F-113) oraz sześćfluorek siarki (SF_6) (Cook, Herczeg, 2000; Zuber i in., 2005; IAEA, 2006). Związki te są antropogenicznymi związkami obojętymi chemicznie o dobrze znanej historii stężeń w atmosferze. Nowoczesne chromatograficzne techniki analityczne, wykorzystujące detektory typu ECD, pozwalają na pomiar ich stężeń w próbkach wód podziemnych na śladowych poziomach rzędu fmol/L. W badaniach wód podziemnych bardzo korzystnym jest jednoczesne stosowanie wszystkich wyżej wymienionych znaczników.

Gazy szlachetne oraz ich izotopy są doskonałymi znacznikami środowiska w badaniach hydrogeologicznych dynamiki oceanów, jezior i wód podziemnych (Cook, Herczeg, 2000; Porcelli i in., 2002). W badaniach wód podziemnych pozwalają na wyznaczenie temperatury zasilania oraz tzw. nadmiaru powietrza w wodzie. Temperatura zasilania jest stosowana do rekonstrukcji paleotemperatury, określania wysokości położenia obszaru zasilania lub wyznaczania wieku wody w sensie epoki klimatycznej, w której nastąpiło zasilanie (Porcelli i in., 2002). Zawartość nadmiaru powietrza w wodzie jest istotna w datowaniu wód podziemnych metodą SF_6 , służąc do wyznaczenia odpowiedniego współczynnika poprawkowego (Zuber i in., 2005).

Pomiar stężenia Ne, Ar, SF_6 , oraz freonów F-11 i F-12 w wodach podziemnych przeprowadza się zazwyczaj dwoma lub trzema oddzielnymi metodami analitycznymi z wykorzystaniem oddzielnych zestawów próbek. Gazy szlachetne oznaczane są powszechnie z wykorzystaniem spektrometrów masowych specjalnej konstrukcji (Poole i in., 1997; Porcelli i in., 2002). Natomiast freony F-11, F-12 oraz SF_6 mierzone są metodami chromatograficznymi. Zazwyczaj stosuje się do tego celu dwa oddzielne układy pomiarowe z detektorami wychwyty elektronów ECD (Śliwka i in., 2004; IAEA, 2006).

W niniejszej pracy przedstawiono opis chromatograficznej metody oznaczania Ne, Ar, SF_6 , oraz freonów F-11 i F-12 w pojedynczej próbce wód podziemnych. Metoda stanowi połączenie i udoskonalenie metod prezentowanych w pracach Śliwki i in. (2004) oraz Mochalskiego i in. (2006).

Metodyka pobierania próbek

W technikach oznaczania zarówno gazów szlachetnych, jak i znaczników antropogenicznych w próbkach wody podziemnej, kluczowym problemem jest niedopuszczenie do wymiany gazowej pomiędzy próbką wody a atmosferą na wszystkich etapach analizy. Wody podziemne zawierają najczęściej stężenia freonów i SF₆ znacznie niższe niż wody współczesne mające kontakt z atmosferą. Powietrze atmosferyczne zawiera obecnie bardzo wysokie stężenia omawianych znaczników, co czyni próbki wody podziemnej niezwykle wrażliwymi na kontaminację. Natomiast gazy szlachetne wykazują zazwyczaj podniesione stężenia w wodach podziemnych w stosunku do wód powierzchniowych. Jest to wynikiem akumulacji gazów pochodzenia radiogenicznego (np. He) lub występowania zjawiska tzw. nadmiaru powietrza w wodzie (Cook, Herczeg, 2000; Porcelli i in., 2002). To „przesycenie” gazami oraz obecność innych gazów geogenicznego pochodzenia (np. N₂ lub H₂S) sprawia, że próbki wód podziemnych ulegają odgazowaniu przy redukcji ciśnienia lub podczas kontaktu z atmosferą. Dlatego koniecznym jest zachowanie szczególnych środków ostrożności na etapach pobierania, transportu i przechowywania próbek wód podziemnych.

W opracowanej metodyce, próbki wody pobierane są do specjalnej konstrukcji pojemników o objętości 2900 cm³ wykonanych ze stali nierdzewnej i zaopatrzonych w dwa zawory izolujące próbkę od atmosfery. Naczynia przed napełnieniem próbką wody są płukane w warunkach laboratoryjnych wysokiej czystości azotem 6.0 (99,9999%), celem wytworzenia dodatkowej warstwy gazowej izolującej pobieraną wodę od atmosfery.

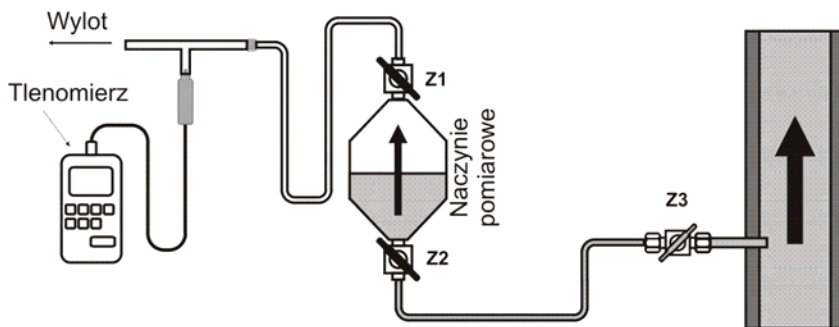
W chwili obecnej metodyka pobierania próbek wody jest zoptymalizowana dla ujęć zaopatrzonych w agregat pompowy lub charakteryzujących się samowypływem. Pompa przed i w trakcie opróbowania powinna pracować w sposób ciągły. Nieszczelności zarurowania, zalegające w rurach powietrze i systemy uzdatniania wody nieodwracalnie modyfikują jej skład gazowy. Dlatego próbki należy pobierać w miejscu położonym jak najbliżej warstwy wodonośnej. W praktyce stosuje się do tego celu specjalne zawory zamontowane przy głowicy otworu.

System pobierania próbek został schematycznie przedstawiony na rysunku 1. System połączeń wykonany jest wyłącznie ze stalowych lub miedzianych rur i zaworów. Taki dobór materiałów zapobiega kontaminacji pobieranej wody przez związki chlorowcowe i zapewnia odpowiednią jakość połączeń (IAEA, 2006). Naczynia napełniane są w pozycji pionowej. Ze względu na wymogi stosowanej techniki ekstrakcyjnej koniecznym jest całkowite wypełnienie naczynia pomiarowego próbką wody.

Obecność w naczyniu nawet najmniejszej przestrzeni gazowej po zakończeniu procedury pobierania dyskwalifikuje próbkę. Cały system wraz z naczyniem pomiarowym płukany jest pobieraną wodą o objętości przewyższającą objętość całego systemu probierczego, co najmniej pięciokrotnie. Możliwość kontaminacji próbek kontroluje się poprzez pomiar stężenia rozpuszczonego w niej tlenu. Typowe wartości stężenia tlenu dla młodych wód podziemnych mieszczą się w granicach od 0,02 do 0,06 mg/L. Przy pobieraniu próbek

wody redukuje się odpływ z pojemników, aby zapobiec odgazowaniu wskutek obniżenia się ciśnienia.

Dokładane są starania, aby próbki były analizowane w przeciągu 48 godzin po pobraniu. W przypadku, gdy konieczny jest dłuższy czas przechowywania są one magazynowane w temperaturze około 5°C.



Rysunek 1. Schemat systemu pobierczego
Figure 1. Scheme of sampling system

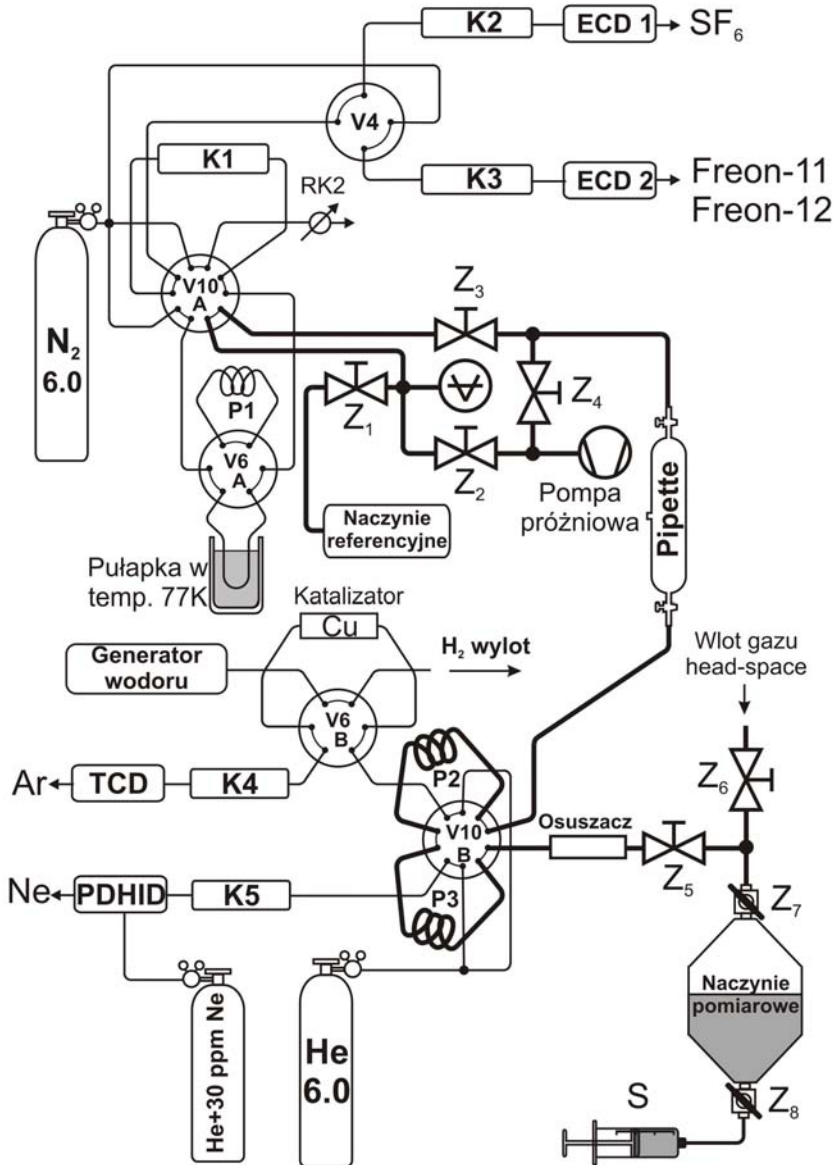
Układ pomiarowy

Prezentowaną technikę analityczną oznaczania Ne, Ar, SF₆, F-11 i F-12 w próbkach wody podziemnej można podzielić na trzy etapy: ekstrakcję gazów z próbki wody, oczyszczanie i zateżanie wyekstrahowanych związków oraz analizę chromatograficzną. Schemat stosowanego układu pomiarowego przedstawiony jest na rysunku 2.

Ekstrakcja znaczników przeprowadzana jest metodą fazy nadpowierzchniowej (Śliwka, Lasa, 2000). Idea metody polega na analizie gazu z przestrzeni nad badaną próbką cieczy, po uprzednim doprowadzeniu układu ciecz-gaz do stanu równowagi termodynamicznej. W pierwszym etapie analizy do naczynia całkowicie wypełnionego próbką wody wprowadza się wysokiej czystości azot (99,9999%) tworząc nad powierzchnią cieczy fazę gazową. Pomiedzy fazą ciekłą a gazową dochodzi do intensywnej wymiany gazowej prowadzącej do wytworzenia stanu równowagi termodynamicznej. Proces ten można przyspieszyć poprzez np. wstrząsanie naczynia pomiarowego przez około 15-20 minut.

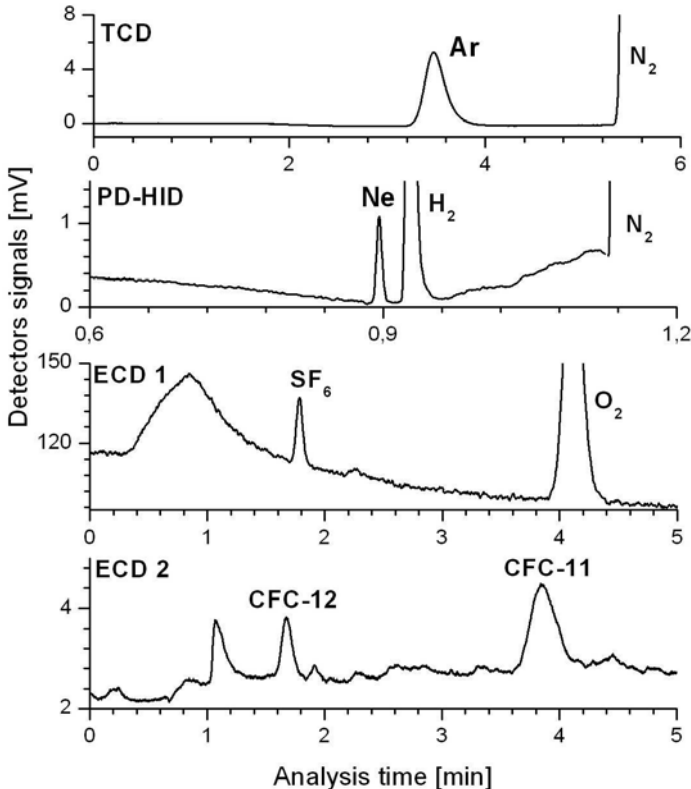
Gaz z przestrzeni nad próbką cieczy wprowadzany jest do próżniowej linii ekstrakcyjnej (elementy oznaczone na rysunku 2 pogrubioną linią), gdzie wypełnia dwie pętle dozujące P2 i P3 oraz szklaną pipetę o objętości 125 ml. W linii ekstrakcyjnej następuje jego permeacyjne osuszenie, a następnie zateżanie istotne w analizie SF₆, oraz freonów. Pomiar argonu i neonu nie wymaga zateżania próbki.

Chromatograficzna analiza wszystkich pięciu znaczników odbywa się w czterech kanałach pomiarowych. W kanale PDHID dokonuje się pomiaru neonu, w kanale TCD argonu, zaś w sprzężonych ze sobą dwóch kanałach ECD dokonywany jest pomiar SF₆, F-11, oraz F-12.



Rysunek 2. Schemat układu pomiarowego
Figure 2. Scheme of measurement system

Pomiar neonu przeprowadza się z użyciem dopingowanego neonem detektora helowego z wyładowaniem impulsowym (PD-HID) (Lasa i in., 2004), oraz 30-metrowej kolumny kapilarnej wypełnionej sitem cząsteczkowym 5A. Argon oznaczany jest przy pomocy detektora ciepłno-przewodnościowego TCD oraz 1.5-metrowej kolumny pakowanej wypełnionej sitem cząsteczkowym 5A. Problem rozdzielania argonu od tlenu rozwiązany został poprzez katalityczne usunięcie tego drugiego z próbki (Mochalski, 2006). Analizy freonów i SF₆ przeprowadzane są z wykorzystaniem trzech kolumn chromatograficznych pracujących w systemie „back-flush” i dwóch detektorów wychwytu elektronów ECD (Śliwka i in., 2004). Wyekstrahowane gazy wypełniające pipetę są zateżnane kriogenicznie (77K) pod obniżonym ciśnieniem na pałpce wypełnionej kulkami szklanymi. Po desorpcji termicznej znaczniki są wprowadzane do dwumetrowej kolumny K1 wypełnionej n-oktanem na Porasilu C, która jest połączona przez określony okres czasu najpierw z trzymetrową kolumną K2 wypełnioną sitem cząsteczkowym 5A, a następnie 0,5 metrową kolumną K3 wypełnioną n-oktanem na Porasilu C. SF₆ jest mierzony w detektorze ECD1, zaś F-11 i F-12 w detektorze ECD2. W kanałach TCD i PDHID jako gaz nośny stosowany jest hel 6.0 (99,9999%), zaś w kanałach ECD azot 5.0 (99,999%).



Rysunek 3. Przykładowe chromatogramy uzyskane z analizy próbki wód podziemnych
Figure 3. An example of chromatograms of groundwater sample

Typowe chromatogramy uzyskane z analizy próbki wody podziemnej przedstawiono na rysunku 3. Całkowity czas analizy wszystkich znaczników wliczając ekstrakcję i zagęszczanie próbki wynosi 50 minut. Poziomy wykrywalności mierzonych związków wynoszą 0,06 fmol/L (0,0081 pg/kg) dla SF₆, 15 fmol/L (2,1 fg/cm³) dla F-11, 10 fmol/L (1,23 pg/kg) dla F-12, 0,84 nmol/L (1,9×10⁻⁸ cm³STP/cm³) dla Ne i 0,15 μmol/L (3,1×10⁻⁶ cm³STP/cm³) dla Ar. Precyzja pomiarów wyznaczona dla próbek wody powierzchniowej wynosi 1,6% dla Ne, 0,8% dla Ar i 5% dla SF₆ i freonów.

Przykład zastosowania

W tabeli 1 przedstawiono przykładowe wyniki oznaczeń Ne, Ar, SF₆, F-11 oraz F-12 dla czterech ujęć wody z piasków bogucickich (GZWP-451, numery studni wg Zuber i in., 2005) wykonanych w październiku 2006. Uzyskane stężenia Ne i Ar posłużyły do wyznaczenia temperatur wód zasilających oraz zawartości nadmiaru powietrza metodą graficzną (Cook, Herczeg, 2000). Obliczona ilość nadmiaru powietrza posłużyła do przeprowadzenia odpowiedniej korekty mierzonego stężenia SF₆. Uzyskane wartości są zgodne w granicach dokładności pomiarów z wartościami uzyskanymi dla badanych studni dla oddzielnych układów pomiarowych (Zuber i in., 2005; Mochalski i in., 2006).

Tabela 1. Wyniki pomiarów Ne, Ar, SF₆, F-11 oraz F-12 w ujęciach zbiornika GZWP-451
Table 1. Results of Ne, Ar, SF₆, F-11 oraz F-12 measurements in four wells of GZWP-451

Nr studni	5	6	7	8
C _{SF6} zmierzone [fmol/L]	0,57±0,11 (2)	0,53±0,06 (1)	0,25±0,03 (2)	0,11±0,06 (1)
C _{SF6} skorygowane [fmol/L]	0,55±0,11	0,41±0,06	0,19±0,03	0,09±0,06
C _{F12} [pg/kg]	374±45	105±5	<4	15±1
C _{F11} [pg/kg]	21±3	<3	<4	20±1
C _{Ne} ×10 ⁻⁷ [cm ³ STP /cm ³]	1,99±0,01	2,41±0,03	2,47±0,1	2,43±0,01
C _{Ar} ×10 ⁻⁴ [cm ³ STP /cm ³]	11,5±1	10,6±0,4	9,7±1	10±0,3
NGT [°C]	11,5±1	10,6±0,4	9,7±1	10±0,3
Nadmiar powietrza [cm ³ /L]	0,4±0,1	2,8±0,3	3±0,9	2,8±0,3

Wnioski

Zaprezentowana metoda jednoczesnego oznaczania Ne, Ar, F-11, F-12 i SF₆ w pojedynczej próbce wody podziemnej ma liczne zalety. Liczba próbek niezbędnych do wykonania wszystkich oznaczeń jest zredukowana, co znacząco ułatwia ich transport i magazynowanie. Także czas potrzebny na pobranie próbek jest zmniejszony. Ma to istotne znaczenie, gdy dostęp do ujęcia jest ograniczony. Pojedynczy układ pomiarowy znacznie zmniejsza wysiłek i czas związany z przygotowaniem i analizą próbek, a zastosowanie relatywnie taniej techniki chromatograficznej obniża koszt analizy.

Literatura

- Cook G.P., Herczeg A.L., 2000: *Environmental tracers in subsurface hydrology*, Boston, Kluwer Academic Publishers, ISBN 0-7923-7707-9.
- IAEA, 2006: *Use of chlorofluorocarbons in hydrology a guidebook*, Vienna, International Atomic Energy Agency, ISBN 92-0-1000805-8.
- Lasa J., Mochalski P., Pusz J., 2004: *Evaluation of a pulse-discharge helium ionisation detector for the determination of neon concentration by gas chromatography*, J. Chromatogr. A, 1035, 261-264.
- Mochalski P., 2005: *Chromatograficzna metoda oznaczania Ne, Ar i N₂ w wodach podziemnych*; Współczesne Problemy Hydrologii, tom XII, Toruń, 825-828, ISBN 83-231-1859-0.
- Mochalski P., Lasa J., Śliwka I., 2006: *Simultaneous Determination of Ne, Ar, and N₂ in Groundwater by Gas Chromatography*, Chem. Anal. (Warsaw), 51, 825-832.
- Poole J.C., McNeill G.W., Langman S.R. i Dennis F., 1997: *Analysis of noble gases in water using a quadrupole mass spectrometer in static mode*, Appl. Geochem., 12, 707-714.
- Porcelli D., Ballentine C.J., Wieler R., 2002: *Noble gases in geochemistry and cosmochemistry*, Washington, The Mineralogical Society of America, ISBN 0-939950-59-6.
- Śliwka I. i Lasa J., 2000: *Optimisation of the head-space method in measurements of SF₆ concentration in water*, Chem. Anal. (Warsaw), 45, 59-72.
- Śliwka I., Lasa J., Zuber A., Opoka M., Jackowicz-Korczyński M., 2004: *Headspace Extraction Method for Simultaneous Determination of SF₆, CCl₃, CCl₂F₂ and CCl₂FCClF₂ in Water*; Chem. Anal. 49, 535-549.
- Zuber A., Witczak S., Róžański K., Śliwka I., Opoka M., Mochalski P., Kuc T., Karlikowska J., Kania J., Jackowicz-Korczyński M., Duliński M., 2005: *Groundwater dating with ³H and SF₆ in relation to mixing patterns, transport modeling and hydrochemistry*; Hydrol. Process., 19, 2247-2275.

Praca naukowa była finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2005–2008 jako projekt badawczy 3 T09D 038 29 oraz 4 T12B 004 28.