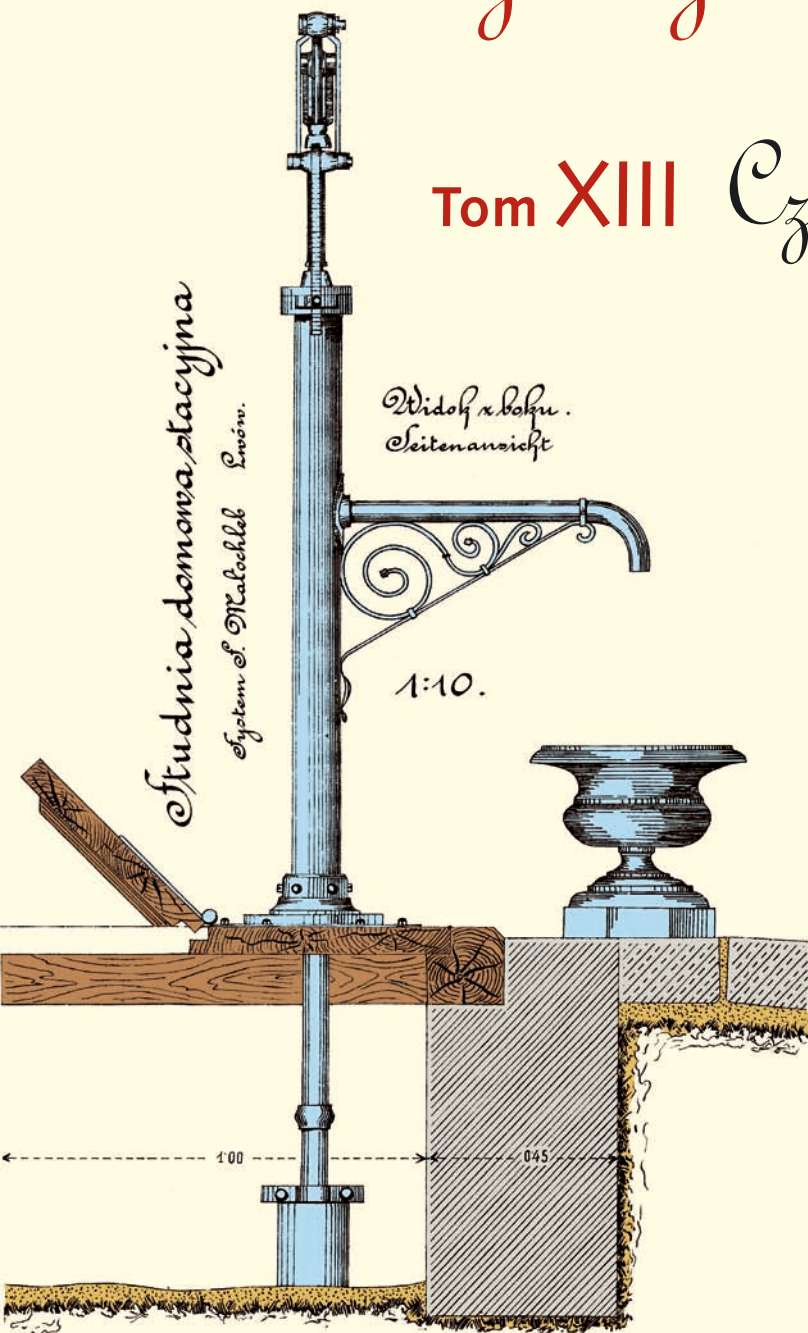


Współczesne problemy hydrogeologii

Tom XIII Część 2.



Copyright © Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków 2007



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 Staśko
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

Joanna Pusz, Jan Lasa, Ireneusz Śliwka

Metoda chromatografii gazowej w pomiarach stężenia helu w wodach podziemnych

The Gas Chromatographic Method in Measurements of Helium Concentration in Groundwater

Słowa kluczowe chromatografia gazowa, hel, datowanie wód podziemnych

Key words gas chromatography, helium, groundwater dating

Abstract A chromatographic measurement system of helium (He) concentration in groundwater is presented. Water samples of 2900 cm³ are collected into special stainless steel vessels without any contact with the atmosphere. Helium is extracted from water samples using the head-space method. After enrichment by cryotrap method, He is analysed in the gas chromatograph equipped with the TCD detector with detection limit of about 2.8 ng He. The detection limit of He concentration in water of presented method is 0.67×10^{-8} cm³ STP/g_{H₂O}.

Wprowadzenie

Stężenie helu w wodzie podziemnej może być dobrym znacznikiem do datowania wód w granicach od setek lat do dziesiątek tysięcy lat (Aeschbach-Hertig i in., 1999; Andrews i in., 1989; Castro i in., 2000; Zuber i in., 2007). ^4He może być stosowany także do datowania młodych wód o wiekach ok. 10 lat (Solomon i in., 1996).

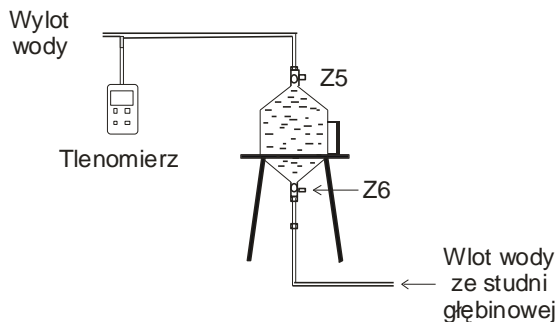
Znane dotąd zastosowania metody helowej polegały na pomiarze ^4He za pomocą spektrometrii masowej (MS) (Beyerle i in., 2000). Takie pomiary są niestety bardzo drogie. Dlatego próbuje się rozwiązać ten problem, stosując znacznie tańsze metody chromatografii gazowej (GC). Pomiary ^4He dla celów datowania wód podziemnych mogą być zastąpione pomiarami stężenia He, gdyż stężenie ^3He jest zazwyczaj zaniedbywalnie niskie.

Procedura pomiarowa

Oznaczanie stężenia helu w wodzie podziemnej opracowaną metodą GC odbywa się w następujących etapach: (1) pobranie próbki wody (z badanej studni, ujęcia) bez kontaminacji powietrzem z otoczenia, (2) wydzielenie gazów z próbki wody metodą fazy nadpowierzchniowej („head space”, HS), (3) zagęszczenie kriogeniczne próbki gazowej, (4) analiza próbki w układzie chromatograficznym z detektorem cieplnoprzewodnościowym TCD, (5) opracowanie wyników pomiarów.

Pobieranie próbek wody podziemnej bez kontaminacji powietrzem z otoczenia

Próbki wody pobierane są do stalowych naczyń o pojemności 2900 cm³ skonstruowanych (rys. 1) w sposób umożliwiający zastosowanie metody fazy nadpowierzchniowej ekstrakcji gazów z wody (Śliwka, Lasa, 2000). Naczynie posiada dwa wyloty zakończone zaworami kulowymi Z5, Z6. Użyte zawory pozwalają na łatwe połączenie naczynia z systemem rurek do pobierania wody ze studni głębinowych jak i ekstrakcji w laboratorium gazów z pobranej próbki. W trakcie pobierania wody naczynie pomiarowe jest przepłukiwane wodą objętości równej dziesięciokrotnej jego objętości. Podczas pobierania wody mierzone jest stężenie tlenu O₂ w wodzie w celu sprawdzania szczelności układu.



Rysunek 1. Schemat układu do pobierania wody podziemnej. Objaśnienia w tekście
Figure 1. Scheme of the system of sampling groundwater (description in the text)

Wydzielanie gazów z próbek wody podziemnej metodą fazy nadpowierzchniowej

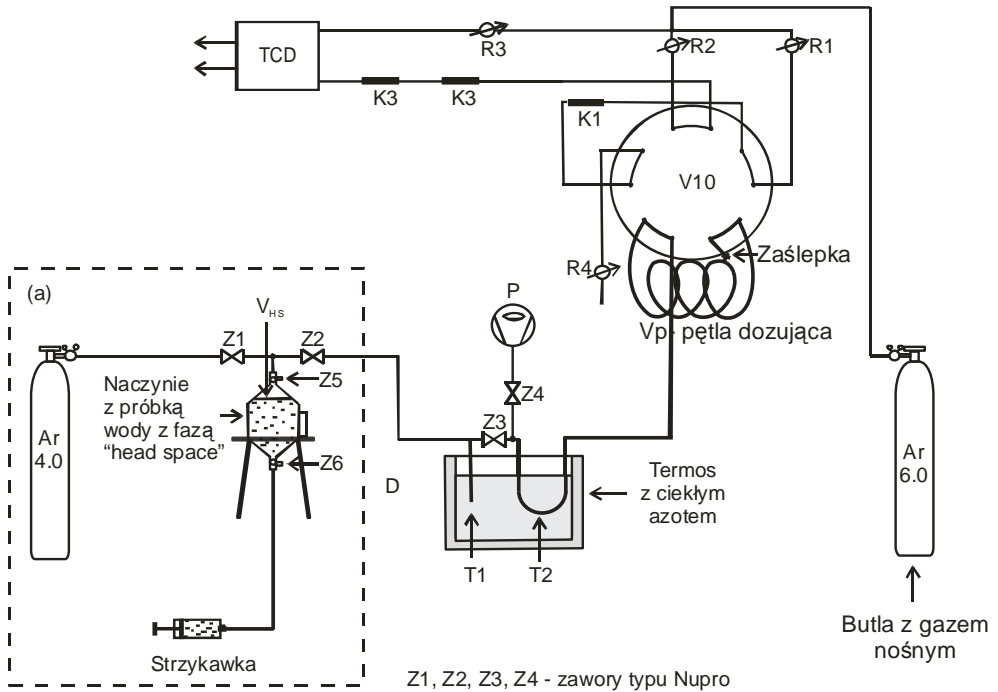
Zastosowana metoda fazy nadpowierzchniowej wydzielania gazów z próbki wody polega na analizie gazu (o objętości V_{HS} , rys. 2(a)) z przestrzeni górnej (head space, HS) nad badaną próbką cieczy zamkniętej w szczelnym pojemniku, po uprzednim doprowadzeniu takiego układu gaz-ciecz do stanu równowagi termodynamicznej. W metodzie HS ekstrakcji gazów z wody należy wykonać kilka czynności. Pierwszą z nich jest wprowadzenie gazu nie zawierającego helu do wypełnionego wodą naczynia pomiarowego. Gaz doprowadzony pod ciśnieniem do zaworu Z5 (rys. 2(a)) wypycha wodę z naczynia przez dren plastikowy do strzykawki. Naczynie z wytworzoną fazą „head space” w celu przyspieszenia ustalenia się równowagi termodynamicznej pomiędzy gazem a cieczą jest wstrząsane na wstrząsarce przez 30 min.

Metoda zagęszczania próbki gazowej

Próbka gazowa uzyskana metodą ekstrakcji fazy nadpowierzchniowej trafia do układu D (rys. 2) dwóch pułapek T1 i T2, umieszczonych w naczyniu z ciekłym azotem. Przed analizą obie pułapki są dopompowywane za pomocą pompy rotacyjnej P. Pierwsza pułapka T1 ma za zadanie usunięcie pary wodnej, druga T2, służy do właściwego zagęszczania próbki. Zagęszczanie próbki gazowej na zawartość helu dokonuje się w pułapce T₂ wypełnionej węglem aktywnym adsorbującym wszystkie gazy oprócz helu i neonu. Nie adsorbują się one w temperaturze ciekłego azotu i pozostają nad adsorbentem.

Opis układu pomiarowego

Analizę helu wykonuje się w oparciu o metodę chromatograficzną z zastosowaniem detektora cieplnoprzewodnościowego TCD o objętości 2 μl . Schemat układu pomiarowego przedstawiony jest na rysunku 2. Chromatograf gazowy wyposażony jest w zawór dziesięciodrożny (V10), do którego przyłączone są kolumny analityczne K1 (1,5 m), K2 (7 m) oraz K3 (2 m). Układ składa się również z pętli dozującej Vp, systemu zagęszczania próbki D oraz pompy rotacyjnej P. Wysoką szczelność układu pomiarowego zapewnia zastosowanie rurek stalowych, połączeń typu Swagelok oraz zaworów Z1, Z2, Z3 i Z4 typu Nupro. Próbka gazowa uzyskana metodą ekstrakcji fazy nadpowierzchniowej po zagęszczeniu wypełnia całą objętość od pułapki T2 do pętli dozującej Vp (odpompowanej wcześniej). Pułapka T2 jest połączona z pętlą dozującą Vp, aby hel i neon mógł być wprowadzony z pułapki do chromatografu gazowego. Gazem nośnym i gazem zasilającym detektor TCD jest argon typu 6.0 (99,9999%) firmy Linde Gas. Strumień argonu jest dzielony na trzy sterowane regulatorami R1, R2, R3 strumienie: jeden zasila detektor, pozostałe dwa pełnią rolę gazu nośnego. Analizowane gazy, hel i neon rozdzielane są na trzech kolumnach o średnicy 1/8", które pracują w systemie „back flush”. W tym systemie pracy można wyróżnić dwa stany zaworu V10: „dozowanie” oraz „back flush”. W stanie „dozowania” próbka z pętli dozującej Vp jest wprowadzana do pierwszej kolumny K1 (wypełnionej sitem molekularnym typu 5A (Sugisaki i in., 1981, 1987). W momencie gdy hel i neon dostaną się do drugiej kolumny K2 (wypełnionej sitem molekularnym typu 5A), zmieniana jest z powrotem pozycja zaworu V10 na stan „back flush”. Wtedy związki z pierwszej kolumny w przeciwnym kierunku są z niej usuwane. Trzecia kolumna K3 (wypełniona sitem molekularnym typu 5A oraz węglem aktywnym w proporcji 50%/50% (Zieliński i in., 1961) została zastosowana celem uzyskania lepszego rozdzielania pików helu i neonu. Rozdzielona próbka helu i neonu z kolumny K3 trafia do detektora TCD. Sygnał detektora rejestrowany jest przez komputer wyposażony w odpowiednie oprogramowanie.

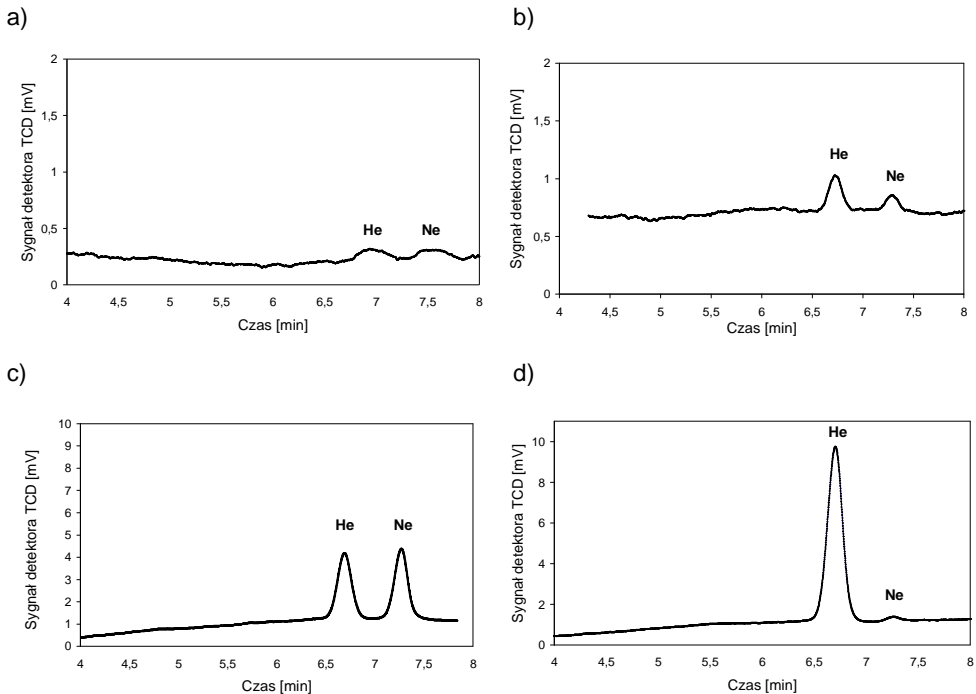


Rysunek 2. Schemat układu pomiarowego, stan „back flush”, napełnianie pętli dozującej V_p , (a) schemat układu wydzielania fazy gazowej V_{HS} . Objaśnienia w tekście

Figure 2. Scheme of the chromatographic measurement system, back flush position, filling the sample loop V_p , (a) scheme of the gas phase V_{HS} determination system (description in the text)

Wyniki pomiarów

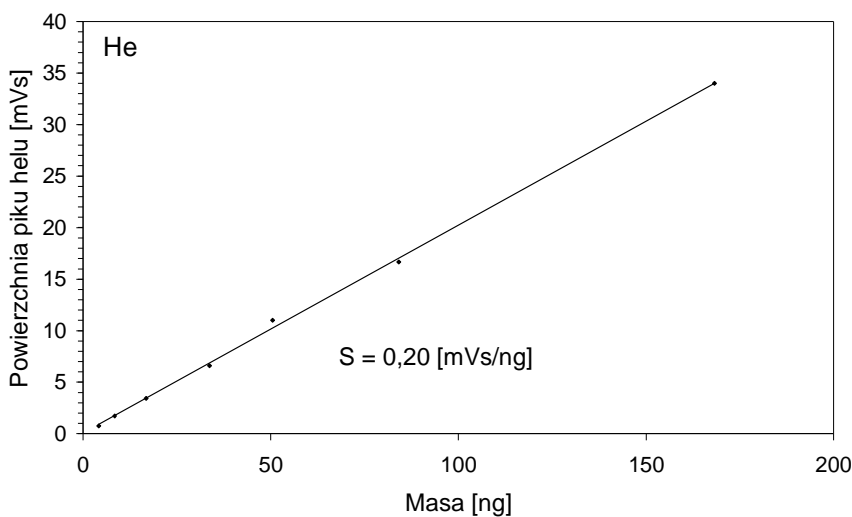
Przykłady chromatogramów z analiz stężenia helu w powietrzu i w wodzie są przedstawione na rysunku 3. Rysunek 4 przedstawia wyniki kalibracji detektora TCD standardem 101 ± 5 ppm helu w argonie. Uzyskana czułość detekcji dla He w detektorze TCD wynosi $S = 0,20$ mVs/ ng He. W tabeli 1 przedstawione są wyniki pomiarów terenowych dla trzech studni głębinowych (tzw. źródła krakowskie dostarczające wody wieku glacialnego z wapieni malmu).



Rysunek 3. Przykłady analiz stężenia helu metodą chromatografii gazowej GC:

a) chromatogram z analizy 10 cm³ powietrza bez zagęszczania próbki; b) chromatogram z analizy wody powierzchniowej z zastosowaniem układu zagęszczającego próbkę; c) chromatogram z analizy 200 cm³ powietrza z zastosowaniem układu zagęszczającego próbkę; d) chromatogram z analizy wody podziemnej Krakowa ze studni głębinowej na Placu Inwalidów z zastosowaniem układu zagęszczającego próbkę. Warunki pomiarów: gaz nośny argon 6.0; kolumny: 1.5m, 7m – sito molekularne typu 5A, 2m – sito molekularne typu 5A i węgiel aktywny w proporcji 50%/50%; temperatura kolumn: 20°C; przepływ gazu: 17ml/min; temperatura detektora TCD: 100°C; temperatura filamentów: 180°C; objętość petli dozującej V_p: 10 ml; objętość fazy nadpowierzchniowej V_{HS}: 200 cm³ (ad 3c i 3d); czas zagęszczania próbki gazowej otrzymanej metodą HS: 20 min (ad 3b, 3c i 3d)

Figure 3. Examples of analyses of helium concentration measurements using gas chromatographic method GC: a) chromatogram from analysis of 10 cm³ of air without the system of enrichment; b) chromatogram from analysis of surface water with the system of enrichment; c) chromatogram from analysis of 200 cm³ of air with the system of enrichment; d) chromatogram from analysis of groundwater from well localized in Plac Inwalidów, Kraków, with the system of enrichment. Measurements conditions: carrier gas argon 6.0; columns: 1.5m, 7m – molecular sieve 5A, 2m – mixture of molecular sieve 5A and activated charcoal in proportion 50%/50%; columns temperature: 20°C; gas flow: 17ml/min; TCD detector temperature: 100°C; filaments temperature: 180°C; volume of the sample loop V_p: 10 ml; volume of the head space phase V_{HS}: 200 cm³ (only for 3c and 3d); time of enrichment of gas sample obtained by HS method: 20 min (only for 3b, 3c and 3d)



Rysunek 4. Krzywa kalibracji detektora TCD. Warunki pomiarów jak na rysunku 2; dozowane objętości standardu 101 ppm helu w argonie: $V_p = 0,25\text{ml}, 0,5\text{ml}, 1\text{ml}, 2\text{ml}, 3\text{ml}, 5\text{ml}, 10\text{ml}$, ($1\text{ ng} = 560 \cdot 10^{-8}\text{ cm}^3\text{STP}$), S- czułość detekcji dla He $0,20\text{ mVs/ng He}$

Figure 4. The results of the calibration of the TCD detector. Measurements conditions as in figure 2; measured volumes of standard 101 ppm helium in argon: $V_p = 0,25\text{ml}, 0,5\text{ml}, 1\text{ml}, 2\text{ml}, 3\text{ml}, 5\text{ml}, 10\text{ml}$, ($1\text{ ng He} = 560 \cdot 10^{-8}\text{ cm}^3\text{STP He}$), S- the detection sensitivity for He $0,20\text{ mVs/ng He}$

W celu przetestowania opracowanej metody przebadano wody wapieni malmu rejonu Krakowa. Tabela 1 przedstawia zestawienie wyników pomiarów stężenia helu uzyskanych metodą opracowaną w IFJ PAN oraz dane ze spektrometru masowego uzyskane dla trzech otworów z niepewnościami poniżej 4% (Zuber i in., 2004).

Tabela 1 Porównanie pomiarów stężenia helu w wodach podziemnych wykonanych metodą MS (Zuber i in., 2004) i metodą GC (niniejsza praca)

Table 1 Comparison of helium measurements by MS (Zuber et al., 2004) and GC (this work)

Miejsce pobierania	Stężenie helu, dane z MS [$10^{-8}\text{ cm}^3\text{STP/g}$]	Stężenie helu, dane z GC [$10^{-8}\text{ cm}^3\text{STP/g}$]
Plac Inwalidów	180	184±5
Plac Sikorskiego	214	225±6
ul. Kościuszki	233	240±7

Wnioski

Opisany w pracy układ chromatograficzny może być zastosowany do pomiarów stężenia helu w wodach podziemnych. Uzyskany poziom wykrywalności helu dla próbek wody o objętości 2900 cm³, z których hel był ekstrahowany do fazy „head space” o objętości 200 cm³, wynosi 0,67·10⁻⁸ cm³STP/g_{H2O}.

Literatura

- Aeschbach-Hertig, W., F. Peeters, U. Beyerle, and K. Kipfer, 1999: *Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters*, Water Resour. Res., 35(9), 2779-2792.
- Andrews, J. N., 1989: *Isotopes of noble gases as tracers in environmental studies*, International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Beyerle U., W. Aeschbach-Hwertig, D. M. Imboden, H. Baur, T. Graf, R. Kipfer, 2000: *A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from wate samples*, Environ. Sci. Technol., 34, 2042.
- Castro, M.C., M. Stute, and P. Schlosser, 2000: *Comparison of ⁴He ages and ¹⁴C ages in simple aquifer systems: implications for groundwater flow and chronologies*, Appl. Geochem. 15, 1137-1167.
- Solomon, D.K., Hunt, A., Poreda, J., 1996: *Source of radiogenic helium 4 in shallow aquifers: implications for dating young groundwater*. Water Resour. Res. 32, 1805-1813.
- Sugisaki R., Hiroshi T., Kawabe I., and Miyazaki H., 1981: *Simplified gas chromatographic analysis of H₂, He, Ne, Ar, N₂ and CH₄ in subsurface gases for seismo- geochemical studies*, Chemical Geology, 36, 217-226.
- Sugisaki R., Taki K., 1987: *Simplified analyses of He, Ne, and Ar dissolved in natural waters*, Geochemical Journal, Vol. 21, pp. 21 to 23-27.
- Śliwka I., Lasa J., 2000: *Optimisation of the head-space method in measurements of SF₆ concentration in water*, Chem. Anal. (Warsaw), 45, 59.

- Zieliński E., 1961: *Praktyczne aspekty oznaczania helu i neonu metodą chromatograficzną*, *Chemia analityczna*, 6, 787.
- Zuber A., Weise S.M., Motyka J., Osenbrück K., Różański K., 2004: *Age and flow pattern of groundwater in a Jurassic limestone aquifer and related Tertiary sands derived from isotope, noble gas and chemical data*, *J. Hydrol.* 286, 1-4, s. 87-112.
- Zuber A., Ciężkowski W., Różański K. (red.), 2007: *Metody znacznikowe w hydrogeologii – poradnik metodyczny* (w druku).

Przedstawione w pracy badania naukowe finansowane są ze środków budżetowych na naukę jako projekt badawczy nr 4T12B 004 28 i 3T09D 038 29.