INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

www.ifj.edu.pl/publ/reports/2008/

Kraków, kwiecień 2008

Raport Nr 2015/Ch

Opracowanie chromatograficznej metody pomiaru stężenia helu w wodach podziemnych dla celów datowania w zagadnieniach hydrologicznych

Joanna Najman

Praca doktorska

przygotowana pod kierunkiem
doc. dr hab. Ireneusza Śliwki

Pragnę serdecznie podziękować promotorowi
Panu doc. dr hab. Ireneuszowi Śliwce
za opiekę i pomoc w trakcie realizacji tej pracy
Gorące podziękowania kieruję także
do Prof. Jana Lasy, który pomógł mi
rozwiązać wiele problemów opisanych w niniejszej pracy
Chciałam podziękować również
pracownikom z Zakładu Fizykochemii
Ekosystemów za cenne uwagi i miłą atmosferę
podczas realizacji pracy

Praca przygotowana w ramach projektu
„Europejski Fundusz Społeczny
dla Międzynarodowego Studium Doktoranckiego
w Instytucie Fizyki Jądrowej
im. H. Niewodniczańskiego PAN
w Krakowie”

Projekt współfinansowany ze środków
Unii Europejskiej i budżetu państwa

ZPORR
Zintegrowany Program
Operacyjny
Rozwoju Regionalnego

Streszczenie

Metody badań wykorzystujące naturalne znaczniki środowiskowe są szeroko stosowane w hydrogeologii. Zróżnicowane stężenia znaczników i ich składów izotopowych w wodach podziemnych pozwalają na określanie genezy tych wód i stanowią cenne źródło informacji o dynamice ich przepływu. Jednym z istotnych znaczników jest hel. Stężenie ^{4}He (helu) w wodzie podziemnej może być dobrym znacznikiem stosowanym do datowania wód podziemnych w granicach od setek lat do milionów lat (Aeschbach-Hertig i in., 1999; Andrews i in., 1989; Castro i in., 2000; Zuber i in., 2007). ^{4}He może być użyteczny także w datowaniu młodych wód o wieku ok. 10 lat (Solomon i in., 1996).

Niniejsza praca jest opisem opracowanej w IFJ PAN w Krakowie chromatograficznej metody pomiaru stężenia helu w wodach podziemnych dla celów ich datowania. Rozdział 1 zawiera krótkie wprowadzenie do tematyki datowania wód podziemnych, a rozdział 2 opis własności helu i wybrane jego zastosowania między innymi w technice i w przewidywaniach trzęsień ziemi. Źródła helu w wodach podziemnych są opisane w rozdziale 3. Stężenie helu w wodzie pochodzenia atmosferycznego po jej infiltracji do systemu podziemnego zależy głównie od stężenia wynikającego z równowagi z atmosferą powiększonego o dodatkowe stężenie związane z „nadmiarem powietrza". Wraz z rosnącym czasem przebywania wody podczas jej przepływu nieatmosferyczny hel pochodzenia radiogenicznego, akumuluje się również w wodzie. W rozdziale 4 przedstawiono dwie metody pomiaru stężenia helu w wodach podziemnych: metodę spektrometrii masowej oraz chromatografii gazowej. Szczegółowy opis opracowanej metody chromatograficznej do pomiaru stężenia helu w wodach podziemnych zawiera rozdział 5. W celu weryfikacji opracowanej metody postanowiono zmierzyć stężenie helu w wodach podziemnych z rejonu Krakowa i Buska Zdroju, dla których istnieją dane literaturowe z wcześniejszych pomiarów metodą spektrometrii masowej. Wyniki tej weryfikacji zostały przedstawione w rozdziale 6. Opisana w rozdziale 5 metoda chromatograficzna została zastosowana również do pomiarów stężenia helu w wodach podziemnych z rejonów Zakopanego, Raciborza oraz Torunia. Otrzymane rezultaty tych pomiarów wraz z dyskusją wyników zawiera rozdział 6. Wnioski przedstawiono w rozdziale 7. Dodatki A i B zawierają odpowiednio objaśnienia do metody kalibracji układu chromatograficznego i metody fazy nadpowierzchniowej. Szczegółowy opis obliczania stężenia helu w wodzie podziemnej opracowaną metodą chromatograficzną i jego niepewności przedstawiono w Dodatkach C i D.

Summary

Research methods which use natural environmental indicators are widely applied in hydrology. Different concentrations of indicators and their isotopic components in ground waters allow to determine the genesis of waters and are valuable source of information about the water flow dynamics. One of the significant indicator is helium. The concentration of ^{4}He (helium) in ground water is a fine indicator in water dating in a range from a hundreds to milions of years (Aeschbach-Hertig i in., 1999; Andrews i in., 1989; Castro i in., 2000; Zuber i in., 2007). ^{4}He is also used for dating young waters of age about 10 years (Solomon i in., 1996).

Thesis consist the description of elaborated in IFJ PAN in Kraków chromatographic measurement method of helium concentration in ground waters in aim of dating. Chapter 1 contain short introduction about ground water dating and chapter 2 description of helium propertys and chosen applications of helium for example in technology and earthquake predictions. Helium sources in ground waters are described in chapter 3. Helium concentration in water after infiltration (originated from atmosphere) to the ground water system depends mainly on the helium concentration coming from the equilibration with the atmosphere increased by additional concentration from "excess air". With the increasing resistance time of ground water during the flow, radiogenic, non-atmospheric component of helium dissolves also in water. In chapter 4 two measurement methods of helium concentration in ground waters were introduced: mass spectrometric and gas chromatographic method. Detailed description of elaborated chromatographic measurement method of helium concentration in ground water contain chapter 5. To verify developed method the concentration of helium in ground waters from the regions of Kraków and Busko Zdrój were measured. For this waters the concentrations of helium are known from the earlier mass spectrometric measurements. The results of verification are introduced in chapter 6. Described in chapter 5 chromatographic method was applied to measurements of helium concentration in ground waters from the regions of Zakopane, Racibórz and Toruń. Obtained results of this measurements are shown in chapter 7. Appendixes A and B contain explanation of chromatographic system calibration and head-space method respectively. Detailed description of calculation of helium concentration in ground water using elaborated method and measurement deviations are introduced in Appendixes C and D.

Spis treści

Strona

Wykaz rysunków…….. 3

Wykaz tabel…….. 6

Wykaz ważniejszych symboli i oznaczeń …… 8

1. Wprowadzenie…… 11

2. Charakterystyka i zastosowania helu……...…….. 12

2.1. Własności helu i wybrane jego zastosowania ..…….. 12

2.2. Zastosowanie nadmiaru ^{4}He do określania wieku wód podziemnych…….. 13

2.3. Cel pracy…….…. 15

3. Źródła helu w atmosferze i w wodach podziemnych……..… 15

3.1. Źródła helu w atmosferze……...…….. 15

3.2. Stężenie helu w wodzie wynikające z równowagi z atmosferą……... 16

3.3. Nieatmosferyczne źródła helu w wodach podziemnych…….. 21

3.4. Nadmiar powietrza……... 22

3.5. Źródła helu w wodach podziemnych……... 25

4. Metody pomiaru stężenia helu w wodzie……..… 26

4.1. Spektrometria masowa w pomiarach stężenia ^{4}He w wodach podziemnych... 26

4.2. Chromatografia gazowa w pomiarach stężenia helu w wodach podziemnych. 27

5. Opis układu chromatograficznego do pomiaru stężenia helu w wodzie……... 29

5.1. Detektor cieplno–przewodnościowy (Thermal Conductivity Detector-TCD). 30

5.1.1 Standardy stosowane podczas realizacji pracy.……. 32

5.1.2. Charakterystyka detektora TCD…… 32

5.2. Dobór warunków pracy układu analitycznego……..…….. 35

5.3. Procedura pomiarowa……..…… 39

5.4. Metoda bezkontaminacyjnego pobierania próbek wody podziemnej ……..... 39

5.4.1. Konstrukcja naczynia pomiarowego……. 39

5.4.2. Metoda pobierania próbek wody powierzchniowej i podziemnej..….. 41

5.5. Opis metody ekstrakcji gazów z próbek wody podziemnej…… 42

5.5.1. Statyczna metoda fazy nadpowierzchniowej…….…… 43

5.6. Opis procedury wydzielania helu z próbki wody ..…….……..... 44

5.7. Opis procedury wzbogacania helu z próbki gazowej……...…….…..... 47

5.7.1. Wyznaczanie współczynnika κ wzbogacania helu ……... 50

5.7.2. Opis fizyki zjawisk w układzie wzbogacania……..…… 54
5.8. Przeprowadzenie ilościowej analizy chromatograficznej helu z próbki wody. 57
6. Weryfikacja metody pomiaru stężenia helu w wodach podziemnych.……. 63
6.1. Stabilność czasowa stężenia helu w pobranych próbkach wód podziemnych. 63
6.2. Pomiar stężenia helu w wodach podziemnych z rejonu Krakowa……... 65
6.3. Przykłady zastosowania opracowanej metody pomiaru stężenia helu w wodach podziemnych…… 67
6.3.1. Pomiar stężenia helu w wodach podziemnych z Dobrowody z rejonu Buska Zdroju..... 67
6.3.2. Pomiar stężenia helu w wodach podziemnych z Zakopanego-Szymoszkowa……. 68
6.3.3. Pomiar stężenia helu w wodach podziemnych z rejonu Raciborza…… 69
6.3.4. Pomiar stężenia helu w wodach podziemnych z rejonu Piły…..…… 71
6.5. Dyskusja wyników pomiarów…….....……..... 72
7. Wnioski……... 74
8. Literatura……. 77
Dodatek A – Metodyka kalibracji układu chromatograficznego ……... 81
Dodatek B – Metoda fazy nadpowierzchniowej……. 86
B.1. Matematyczny opis statycznej metody fazy nadpowierzchniowej……. 86
B.2. Optymalizacja metody fazy nadpowierzchniowej ekstrakcji helu z wody…. 89
Dodatek C - Metodyka obliczeń stężenia helu w wodzie..……. 91
Dodatek D - Niepewności wielkości pomiarowych…….…..... 97

Wykaz rysunków

Strona

Rys. 1. Rozpuszczalność gazów szlachetnych oraz tlenu i azotu w wodzie (Ozima i Podosek, 1983)……..…….... 18

Rys. 2. Względna rozpuszczalność gazów szlachetnych w wodzie a) w zależności od temperatury wody; b) w zależności od zasolenia wody (Weiss i in., 1971)…….……. 19

Rys. 3. Wykres przedstawiający zależność ciśnienia od wysokości nad poziomem morza (Beyerle, 1999)……... 21

Rys. 4. Sposób rozpuszczania się „nadmiaru powietrza" w wodach podziemnych……... 22

Rys. 5. Źródła ^{3}He i ^{4}He w atmosferze i droga ich dostawania się (rozpuszczania) do wód podziemnych.. 25

Rys. 6. Uproszczony schemat chromatografu gazowego. N-analizowana próbka, u-przepływ gazu nośnego (Śliwka, 2003)…….. 27

Rys. 7. Schemat układu pomiarowego…….……. 29

Rys. 8. Widok układu pomiarowego……..…..... 30

Rys. 9. Krzywa kalibracji detektora TCD dla małych stężeń helu w granicy mas od 4 ng do 200 ng. S_d- czułość detekcji dla He 0,2 mVs/ng He (1 ng = $560 \cdot 10^{-8} cm^3 STP$). P_1 – punkt pracy detektora dla „dozowań" bezpośrednich próbek helu ze standardu o stężeniu 101 ppm helu. (Stan układu pomiarowego z roku 2006/2007 – tabela 6)……. 33

Rys. 10. Krzywa kalibracji detektora TCD w skali logarytmicznej dla dużych stężeń helu od 4 ng do 25000 ng. S_d- czułość detekcji dla He 0,2 mVs/ng He (1 ng = $560 \cdot 10^{-8} cm^3 STP$). P_1 – punkt pracy detektora dla „dozowań" bezpośrednich próbek helu ze standardu o stężeniu 101 ppm helu. (Stan układu pomiarowego z roku 2006/2007 - tabela 6)……... 34

Rys. 11. Przykład analizy próbki wody po wzbogaceniu w pułapce z węglem aktywnym. Stan układu pomiarowego z roku 2004 (tabela 6)……..……. 35

Rys. 12. Przykład analizy próbki 200 cm^3 powietrza zza okna po wzbogaceniu w pułapce z węglem aktywnym. Stan układu pomiarowego z roku 2005 (tabela 6)…..... 36

Rys. 13. Przykład analizy próbki 10 cm^3 powietrza w systemie „dozowania" bezpośredniego do układu chromatograficznego. Stan układu pomiarowego z roku 2006/2007 (tabela 6)…..... 37

Rys. 14. Przykład analizy próbki 200 cm^3 powietrza po wzbogaceniu w pułapce z węglem aktywnym. Stan układu pomiarowego z roku 2006/2007 (tabela 6)……..……..... 37

Rys. 15. Schemat pojemnika pomiarowego zastosowanego do pobierania próbek wody podziemnej…….. 39

Rys. 16. Zdjęcie pojemnika pomiarowego zastosowanego do pobierania próbek wody podziemnej ustawionego na stojaku stalowym……..…… 40

Rys. 17. Schemat układu do pobierania wody podziemnej (opis w tekście) (Pusz i in., 2007)…… 42

Rys. 18. Schemat ekstrakcji gazów z wody statyczną metodą fazy nadpowierzchniowej (wg Mochalskiego, 2003) ……..... 43

Rys. 19. Schemat podłączenia pojemnika z próbką wody do układu pomiarowego……..... 44

Rys. 20. Schemat wytwarzania objętości fazy nadpowierzchniowej $V_G = 200 cm^3$ w pojemniku pomiarowym……..... 45

Rys. 21. Zależność stężenia helu w próbce wody od czasu wstrząsania, t_3 próbki……..... 46
Rys. 22. Schemat czasowy położenia zaworów Z1-Z6 podczas wytwarzania fazy nadpowierzchniowej (rys. 19, 20). o –stan zaworu otwarty, z –stan zaworu zamknięty……..... 46
Rys. 23. Schemat układu wzbogacającego próbkę gazową fazy nadpowierzchniowej V_G…….…….. 48
Rys. 24. Zależność powierzchni piku helu A_p dla standardu 101 ppm helu od czasu t_7 zamknięcia zaworu Z3 (rys. 22)……. 49
Rys. 25. Zależność powierzchni piku helu A_p dla standardu 101 ppm helu od czasu t_8 wzbogacania próbki gazowej…….…… 50
Rys. 26. Schemat układu wzbogacającego próbkę gazową V_S…….…..…… 51
Rys. 27. Względny współczynnik wzbogacania próbki dla dozowanych mas helu od 100 ng do 8500 ng. 52
Rys. 28. Względny współczynnik wzbogacania próbki gazowej dla dozowanych V_S = 200 cm^3 standardu C_{ST} = 5,6 ppm helu oraz C_{ST} = 101 ppm helu uzyskany w latach 2006/2007…..…….. 53
Rys. 29. Stan 1 układu, w którym pułapki T1 i T2 oraz pętla dozująca są odpompowane……. 55
Rys. 30. Stan 2 układu, w którym próbka gazowa V_S wypełnia objętość pułapki T2 oraz pętli dozującej V_p……. 55
Rys. 31. Schemat układu pomiarowego, stan „back flush", napełnianie pętli dozującej V_p, (a) schemat układu wydzielania fazy gazowej V_{HS}……..……..... 58
Rys. 32. Idea systemu przełączania kolumn chromatograficznych „back – flush" a) połączenie szeregowe poszczególnych elementów; przepływ gazu przez wszystkie elementy układu pomiarowego, b) brak połączenia szeregowego elementów; wsteczny przepływ gazu w kolumnie K1. Ten system pracy układu pomiarowego umożliwia skrócenie czasu analizy próbek gazowych oraz eliminację nieinteresujących nas związków…… 59
Rys. 33. Schemat układu pomiarowego, stan „dozowanie" próbki gazowej (a) schemat układu wydzielania fazy gazowej V_{HS}……..... 60
Rys. 34. Schemat czasowy położenia zaworów Z1-Z6 oraz V10 podczas analizy chromatograficznej próbki gazowej fazy nadpowierzchniowej (rys. 19 i 20). O – oznacza stan zaworu otwarty, z – oznacza stan zaworu zamknięty, BF – oznacza położenie zaworu V10 w pozycji „back-flush" (rys. 31), DOZ – oznacza położenie zaworu V10 w pozycji „dozowanie" (rys. 33)……..……. 61
Rys. 35. Przykład analizy 200 cm^3 fazy nadpowierzchniowej z próbki wody z Placu Inwalidów z zastosowaniem systemu wzbogacania próbki. Stan układu z roku 2006/2007 (tabela 7) ……. 62
Rys. 36. Przykład analizy 200 cm^3 fazy nadpowierzchniowej z próbki wody powierzchniowej z Kryspinowa z zastosowaniem systemu wzbogacania próbki. Stan układu z roku 2006/2007 (tabela 7)…….…….…….. 62
Rys. 37. Wyniki badania zależności stężenia helu w wodzie, przechowywanej w temperaturze około 6ºC w pojemnikach stalowych w okresie czterech miesięcy

od momentu pobrania……..... 64
Rys. 38. Wyniki badania zależności stężenia helu w wodzie, przechowywanej w temperaturze około 28ºC w pojemnikach stalowych w okresie 14 dni od momentu pobrania… 65
Rys. 39. Zależność względnej niepewności pomiaru stężenia helu metodą wzbogacania próbki V_G =200cm^3 fazy gazowej w funkcji stężenia helu w badanych wodach podziemnych (z zastosowaniem standardu 101 ppm helu……..…… 73
Rys. 40. Schemat układu pomiarowego z możliwością ręcznego przełączania konfiguracji układu a) do analiz bezpośrednich; b) do analiz z wzbogacaniem próbki…….……..……. 75
Rys. A.1. Kolejne etapy postępowania przy sporządzaniu wzorca za pomocą metody kolejnego rozcieńczania.……. 82
Rys. A.2. Schemat rozcieńczalnika eksponencjalnego…….. 83
Rys. B.1. Wartości stałej podziału K_{LG} w zależności od współczynnika Bunsena β i temperatury dla helu.. 88
Rys. B.2. Zależność wydzielonej masy helu z wody (%) od objętości fazy gazowej dla naczynia pomiarowego o objętości V_N = 2900 cm^3…….…….. 90
Rys. C.1. Powierzchnia piku dla 200 cm^3 standardu C_{ST}=5,6 ppm helu i C_{ST}=101 ppm helu analizowanego z zastosowaniem systemu wzbogacania próbki w latach 2006/2007……. 94
Rys. C.2. Wartość objętości V_x dla dozowanych V_S = 200 cm^3 standardu C_{ST} = 5,6 ppm helu oraz C_{ST} = 101 ppm helu uzyskana w latach 2006/2007……... 94
Rys. C.3. Powtarzalność pomiarów stężenia helu. Analiza V_p=10 cm^3 standardu C_{ST}=101ppm helu metodą dozowania bezpośredniego……..……..... 95
Rys. C.4. Powtarzalność pomiarów stężenia helu. Analiza 10 cm^3 standardu 5,6 ppm helu metodą dozowania bezpośredniego…….…….... 96

Wykaz tabel

Strona

Tabela 1. Wartości stałych $A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3$ dla helu do wyliczenia stałej Bunsena według wzoru (7) (Weiss i in., 1971)…… 18

Tabela 2. Wartości stałych $A_1, A_2, A_3, A_4, B_1, B_2, B_3$ dla helu pozwalające wyliczyć stężenie równowagowe wg wzoru (8) (Weiss i in., 1971)…….……. 20

Tabela 3. Wpływ obecności „nadmiaru powietrza" na stężenie gazów szlachetnych w wodzie (wg Mochalskiego, 2003).…….……..……... 24

Tabela 4. Względna przewodność cieplna kilku wybranych gazów w stosunku do azotu (instrukcja obsługi detektora cieplno-przewodnościowego)..... 31

Tabela 5. Parametry detektora cieplno-przewodnościowego (TCD), zastosowanego w niniejszej pracy…. 31

Tabela 6. Warunki pracy układu analitycznego w latach 2004, 2005/2006, 2006/2007…….…….. 38

Tabela 7. Opis czasowy położenia zaworów Z1-Z6 oraz V10 podczas wytwarzania próbki gazowej fazy nadpowierzchniowej…… 47

Tabela 8. Względny współczynnik wzbogacania próbki κ dla dozowanych mas standardu helu w zakresie od 200 ng do 8500 ng, Vp=10cm^3……..... 51

Tabela 9. Objętości gazów zaadsorbowanych przez V_w = 1 cm^3 węgiela aktywnego w temperaturze ciekłego powietrza (T=80K) (Szczeniowski, 1964)…….... 54

Tabela 10. Skład oraz temperatury wrzenia dla podstawowych składników powietrza (Zimniak i in., 2003)……..……..... 54

Tabela 11. Granice wykrywalności helu dla analiz z dozowaniem bezpośrednim z objętości V_p = 10 cm^{3}oraz z zastosowaniem układu wzbogacającego próbkę gazową z objętości V_G = 200 cm^3…… 57

Tabela 12. Opis czasowy położenia zaworów Z1-Z6 oraz V10 podczas analizy chromatograficznej próbki gazowej fazy nadpowierzchniowej……..... 61

Tabela 13. Stężenia tlenu i temperatury mierzone na ujęciu wody podziemnej z Krakowa oraz rzędne wysokościowe ujęcia…….…..... 63

Tabela 14. Wyniki badania zależności stężenia helu w wodzie, przechowywanej w butlach stalowych w temperaturze 6°C w czasie czterech miesięcy, V_g= 200 cm^3……..... 63

Tabela 15. Stężenia tlenu i temperatury mierzone na ujęciu wody podziemnej z Krakowa oraz rzędne wysokościowe ujęcia……..……... 64

Tabela 16. Wyniki badania zależności stężenia helu w wodzie, przechowywanej w butlach stalowych w temperaturze 28°C A_p = 361 mV·s, V_x= 10 cm^3, V_G= 200 cm^3, V_p= 10 cm^3…….. 65

Tabela 17. Stężenia tlenu i temperatury mierzone na ujęciach wód z rejonu Krakowa oraz rzędne wysokościowe ujęć……..... 66

Tabela 18. Rezultaty oznaczeń stężeń helu w badanych wodach z Krakowa wyrażone w 10^{-8} cm^3 STP/g……..... 66

Tabela 19. Porównanie pomiarów stężenia nadmiaru helu w wodach podziemnych wykonanych metodą MS (Zuber i in., 2004) i metodą GC (niniejsza praca, tabela 15)…….. 67

Tabela 20. Stężenie tlenu i temperatura wody mierzona na ujęciu wody z rejonu Buska Zdroju

oraz rzędne wysokościowe ujęcia ..……..... 67
Tabela 21. Rezultaty oznaczeń stężenia helu w badanej wodzie z rejonu Buska Zdroju wyrażone w 10^{-8} cm^3 STP/g……..... 68
Tabela 22. Porównanie pomiarów stężenia nadmiaru helu w wodach podziemnych z rejonu Buska Zdroju wykonanych metodą MS (Zuber i in., 2007) i metodą GC (niniejsza praca, tabela 22)….68
Tabela 23. Stężenie tlenu i temperatura wody mierzona na ujęciu oraz rzędne wysokościowe ujęcia Zakopane-Szymoszkowa…… 69
Tabela 24. Rezultaty oznaczeń stężenia helu w badanej wodzie z Zakopanego wyrażone w 10^{-8} cm^3 STP/g, A_p = 173 mV·s oraz V_x =9,5 cm^3, V_G = 200 cm^3, V_p = 3 cm^3……..... 69
Tabela 25. Stężenia tlenu i temperatury mierzone na ujęciach wód z rejonu Raciborza oraz rzędne wysokościowe ujęć…….. 70
Tabela 26. Rezultaty oznaczeń stężeń helu w trzech badanych ujęciach wód z rejonu Raciborza wyrażone w 10^{-8} cm^3 STP/g, A_p = 312 mV·s oraz V_x =12,8 cm^3, V_G = 200 cm^3, V_p = 10 cm^3…….. 70
Tabela 27. Rezultaty oznaczeń stężenia helu w badanym ujęciu Racibórz-Zakład Mieszko wyrażone w 10^{-8} cm^3 STP/g, A_p = 312 mV·s oraz V_x =12,8 cm^3, V_G = 200 cm^3, V_p = 10 cm^3…….. 70
Tabela 28. Stężenia tlenu i temperatury mierzone na ujęciach wód z rejonu Piły oraz rzędne wysokościowe ujęć……..... 71
Tabela 29. Rezultaty oznaczeń stężeń helu w badanych ujęciach wód z okolic Piły wyrażone w 10^{-8} cm^3 STP/g, A_p = 317 mV·s oraz V_x =13 cm^3, V_G = 200 cm^3, Vp = 10 cm^3……. 72
Tabela A.1. Stężenie na wyjściu rozcieńczalnika eksponencjalnego dla czasu t równego wielokrotności jego stałej czasowej…….. 85
Tabela B.1. Wartości stałej podziału K_{LG} w zależności od współczynnika Bunsena β i temperatury dla helu……..….. 88
Tabela D.1. Wkład niepewności σr, σK_{LG}, $_{\sigma}h_{Gp}$, σA_p, σV_x oraz σC_G do niepewności stężenia helu w wodzie dla małych stężeń helu w wodzie…..……..... 100
Tabela D.2. Wkład niepewności σr, σK_{LG}, σh_{Gp}, σA_p, σV_x oraz σC_G do niepewności stężenia helu w wodzie dla dużych stężeń helu w wodzie……..…….….. 100
Tabela D.3. Wkład niepewności σP, σT, σC_{ST} do niepewności stężenia helu w standardzie w jednostkach g/cm^3……..…….….. 101

Wykaz ważniejszych symboli i oznaczeń

Symbol	Nazwa	Jednostka/Wartość
	alfabet łaciński	
A	objętość powietrza wprowadzonego do jednostki masy lub objętości wody	$[cm^3/dm^3_{H2O}]$
A_G	powierzchnia piku dla zadozowanej masy helu metodą bezpośrednią	[mV·s]
A_{Gp}	powierzchnia piku dla nieznanej próbki gazowej z fazy nadpowierzchniowej, metoda wzbogacania próbki	[mV·s]
A_p	powierzchnia piku dla zadozowanej masy helu m_p standardu metodą wzbogacania próbki	[mV·s]
A_{ST}	powierzchnia piku dla zadozowanego standardu metodą bezpośrednią	[mV·s]
C_{He}	stężenie helu w powietrzu	[ppm]
C_{eq}	stężenie helu w wodzie wynikające z równowagi z atmosferą	$[cm^3STP/g_{H2O}]$
C_{exa}	stężenie helu w wodzie wynikające z „nadmiaru powietrza”	$[cm^3STP/g_{H2O}]$
C_{ex}	składowa nie-atmosferyczna stężenia helu w wodzie	$[cm^3STP/g_{H2O}]$
C_G	stężenie helu w fazie gazowej po ustaleniu się stanu równowagi termodynamicznej w metodzie fazy nadpowierzchniowej	$[cm^3STP/g]$
C_{L0}	stężenie gazu w wodzie przed ustaleniem się stanu równowagi termodynamicznej w metodzie fazy nadpowierzchniowej	$[cm^3STP/g_{H2O}]$
C_L	stężenie helu w wodzie po ustaleniu się stanu równowagi termodynamicznej w metodzie fazy nadpowierzchniowej	$[cm^3STP/g_{H2O}]$
C_{ST}	stężenie helu w standardzie	[ppm], $[cm^3STP/g]$
C_{Th}	stężenie toru w skale	[µg/g]
C_{tot}	całkowite stężenie helu w wodzie	$[cm^3STP/g_{H2O}]$
C_U	stężenie uranu w skale	[µg/g]
h	miąższość warstwy wodonośnej	[m]
h_p	wysokość piku dla zadozowanej masy m_i	[mV]
^3H	stężenie trytu	[TU]
H	wysokość położenia obszaru zasilania	[m]
$^4He_{exc}$	nadmiar ^4He otrzymany metodą spektrometrii masowej	$[cm^3STP/g_{H2O}]$
J_{He}	zewnętrzny strumień netto ^4He do warstwy wodonośnej	$[cm^3STP/(cm^2 \cdot yr)]$
K	przewodność hydrauliczna	[m/s]
K_{LG}	stała podziału substancji pomiędzy fazę gazową i ciekłą	$[(cm^3_{helu}/cm^3_{H2O})/(cm^3_{helu}/cm^3_{gazu})]$
m_G	całkowita masa helu w dozowanej próbce gazowej	[ng]
m_{Gp}	masa helu w pętli dozującej, oblicza się ją na podstawie krzywej kalibracji	[ng]
m_c	masa wprowadzonego helu do układu wzbogacania	[ng]
M_w	masa molowa wody	[18.016 g/mol]

n	całkowity współczynnik połączonej porowatości	[cm^3_{H2O}/cm^3_{rock}]
NGT	temperatura gazów szlachetnych	[°C]
$p^*(T)$	ciśnienie pary wodnej zależne od temperatury	[atm]
P	ciśnienie atmosferyczne	[atm]
P_0	ciśnienie normalne	1 atm=1013.25 mbar
P_S	ciśnienie atmosferyczne na poziomie morza	[atm]
P_{He}	wytwarzanie (produkcja) *in situ* helu w skale	[$cm^3STP/g_{rock}\cdot yr$]
r	stosunek objętości fazy gazowej do fazy ciekłej w metodzie fazy nadpowierzchniowej	[-]
R_A	stosunek $^3He/^4He$ w powietrzu	[-]
R_{eq}	stosunek $^3He/^4He$ rozpuszczonego w warunkach równowagi	[-]
R_c	stosunek $^3He/^4He$ w skorupie ziemskiej	[-]
R_m	stosunek $^3He/^4He$ w płaszczu Ziemi	[-]
R	uniwersalna stała gazowa	82.058 cm^3 atm/(mol·K)
S	zasolenie	[‰]
S_d	czułość detektora	[mV·s/ng]
STP	warunki dla standardowej temperatury i ciśnienia	0°C, 1 atm
t	czas	[s], [min]
T	temperatura wody	[K], [°C]
T_0	temperatura standardowa	0°C = 273.15 K
T_{air}	temperatura powietrza	[°C]
$T_{1/2}$	okres połowicznego zaniku	[yr]
w	współczynnik wzbogacania stężenia helu	[-]
$w_{i1/2}$	szerokość połówkowa piku i	[min]
w_{max}	maksymalny teoretyczny współczynnik wzbogacania stężenia helu	[-]
V_0	objętość molowa gazu doskonałego	22414 cm^3/mol
V_G	objętość fazy gazowej w naczyniu pomiarowym w metodzie fazy nadpowierzchniowej	[cm^3]
V_M	objętość molowa helu	[22436,4 cm^3STP/mol]
V_L	objętość cieczy w naczyniu pomiarowym w metodzie fazy nadpowierzchniowej	[cm^3]
V_N	objętość naczynia pomiarowego	[cm^3]
V_p	objętość pętli dozującej	[cm^3]
V_S	objętość standardu dozowana do układu chromatograficznego przy użyciu metody wzbogacania próbki	[cm^3]
V_x	dodatkowa objętość wynikająca z zastosowanej metody wzbogacania próbki	[cm^3]
x_{He}	ułamek molowy helu w warunkach równowagi	[-]
z_{He}	ułamek objętościowy helu	[5,24 ppm]

alfabet grecki

α	strumień jąder helu	[-]
β	stała Bunsena	[cm^3STP/g_{H2O}]
κ	względny współczynnik wzbogacenia stężenia helu w próbce gazowej	[%]
λ	stała rozpadu promieniotwórczego	[yr^{-1}]
Λ	współczynnik uwalniania się ^4He ze skały	[-]
σ	niepewność pomiaru	[%], [cm^3STP/g]
σA_{Gp}	niepewność powierzchni piku dla dozowanej masy helu m_{Gp}	[mVs]
σA_p	niepewność powierzchni piku dla dozowanej masy helu m_p	[mVs]
σC_G	niepewność stężenia helu w fazie gazowej wyekstrahowanej z naczynia metalowego	[g/cm^3]
σC_{Gp}	niepewność obliczenia stężenia helu w pętli dozującej	[g/cm^3]
σC_{L0}	niepewność stężenia gazu w wodzie	[cm^3STP/g_{H2O}]
σC_p	niepewność stężenia helu w pętli dozującej	[g/cm^3]
σC_{ST}	niepewność stężenia helu w standardzie	[g/cm^3], [ppm]
σh_p	niepewność wysokości piku helu	[mV]
σK_{LG}	niepewność stałej podziału substancji pomiędzy fazę gazową i ciekłą	[$(cm^3/cm^3_{H2O})/(cm^3/cm^3_{gazu})$]
σm_G	niepewność całkowitej masy helu w dozowanej próbce	[ng]
σm_{Gp}	niepewność dozowanej masy helu w pętli dozującej	[ng]
σm_p	niepewność dozowanej masy helu w pętli dozującej	[ng]
σr	niepewność stosunku objętości fazy gazowej do fazy ciekłej w metodzie fazy nadpowierzchniowej	[-]
σS_d	niepewność współczynnika S_d krzywej kalibracyjnej	[mV·s/ng]
σV_x	niepewność dodatkowej objętości wynikającej z zastosowanej metody wzbogacania próbki gazowej	[cm^3]
τ	czas przebywania, wiek wody podziemnej	[yr]
ρ_f	gęstość wody	[kg/l], [g/cm^3]
ρ_{rock}	gęstość skały	[g/cm^3_{rock}]

1. Wprowadzenie

Wody podziemne stanowią ważne źródło zaopatrzenia ludności i przemysłu w wodę słodką. W dokumentowaniu zasobów wód podziemnych stosowane są metody oparte na analizach izotopowych i nieizotopowych znaczników środowiskowych pomocnych w określaniu pochodzenia wód oraz czasu przebywania wód (wieku wody) w ośrodku skalnym. Wykorzystywane są one również do kalibracji i walidacji modeli numerycznych przepływu wody i migracji istniejących lub potencjalnych zanieczyszczeń wód podziemnych (Zuber i in., 2007).

W badaniach pochodzenia i wieku wód najczęściej stosuje się analizy stosunków izotopów trwałych tlenu i wodoru w cząsteczkach wody, stężeń trytu i zawartości radiowęgla w rozpuszczonych węglanach. W badaniach wód różnego wieku i genezy coraz częściej wykorzystuje się pomiary stężeń gazów szlachetnych (He, Ne, Ar, Kr i Xe), a często także ich składów izotopowych. Wiek wód współczesnych może być określany pomiarami stężeń takich związków śladowych, jak freony (F-11, F-12, i F-113), a także sześciofluorek siarki (SF_6), których stężenia w atmosferze narosły w wyniku działalności człowieka i przenoszą się do wód podziemnych wskutek rozpuszczania się w wodzie (Zuber i in., 2007).

Metoda trytowa ^3H, stosowana rutynowo, pozwala określać wiek wód podziemnych z zakresu od 0 do 100 lat, a metoda radiowęglowa ^{14}C określać wiek wód podziemnych w granicach od 1000 do 30000 lat z typową niepewnością ± 2000 lat. Natomiast ^4He umożliwia określenie wieku wód podziemnych w systemach aktywnych z zakresu od setek do milionów lat (Aeschbach-Hertig i in., 1999; Andrews i in., 1989; Castro i in., 2000; Zuber i in., 2007), a więc metoda ta pozwala na ocenę wieku wód w zakresach, których nie pokrywają metoda trytowa oraz radiowęglowa. W metodzie helowej wykorzystuje się przyrost stężenia ^4He w wodzie w wyniku naturalnego rozpadu promieniotwórczego niektórych pierwiastków szeregów uranowych i szeregu torowego. Do oceny wieku wód podziemnych stężenie ^4He można zastąpić stężeniem całkowitego helu (^3He + ^4He), gdyż stężenie ^3He w wodach podziemnych jest na tyle niskie (rozdział 4), że można je pominąć.

Do wyznaczenia nadmiaru ^4He (He) oraz poprawki na nadmiar SF_6, który to znacznik jest coraz częściej stosowany zamiast trytu do badania wód młodych (Zuber i in., 2007; Opoka, 2003), potrzebny jest pomiar nadmiaru rozpuszczonego powietrza (rozdz. 3.4). Nadmiar rozpuszczonego powietrza można określić znając stężenia Ne, Ar, Kr i Xe w wodach podziemnych. W uproszczonej postaci metoda określania „nadmiaru powietrza" jest stosowana przez USGS (US Geological Survey) przy wykorzystaniu jedynie analiz Ne i N_2,

a w Polsce przy wykorzystaniu Ne i Ar (Mochalski, 2003; Zuber i in., 2007, rys. I.38, str. 301).

2. Charakterystyka i zastosowania helu

2.1. Własności helu i wybrane jego zastosowania

Hel należy do grupy gazów szlachetnych, chemicznie biernych, nietworzących związków z innymi pierwiastkami i jest po wodorze drugim najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem we wszechświecie jednak na Ziemi występuje wyłącznie w śladowych ilościach. Praktycznie cały hel, który mógł pierwotne istnieć na Ziemi, nie mogąc związać się z żadnym innym pierwiastkiem, jako bardzo lekki opuścił atmosferę Ziemi. Odkrycie helu nastąpiło w trakcie badań spektrograficznych promieniowania słonecznego stąd nazwa tego pierwiastka pochodzi od greckiego boga słońca – Heliosa. W przyrodzie występują dwa stabilne izotopy helu - ^{4}He oraz ^{3}He, przy czym udział izotopu ^{3}He w porównaniu z ^{4}He jest rzędu 1 ppm.

Jedną z najważniejszych pod względem zastosowań w technice własności helu jest jego bardzo niska temperatura skraplania pod ciśnieniem normalnym (4,2 K), najniższa ze wszystkich znanych substancji. Stąd najwięcej helu wykorzystuje się w instalacjach kriogenicznych służących do kriostatowania maszyn i urządzeń wykonanych z nadprzewodników, szczególnie magnesów wykorzystywanych w tomografach MRI.

Hel jest jedyną substancja o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia wodoru. Ze względu na niepalność jest idealnym materiałem do płukania instalacji wodorowych, zarówno przed jak i po użyciu. Głównym użytkownikiem helu w celu płukania instalacji wodorowych są agencje kosmiczne NASA oraz Arienspace, które eksploatują statki z paliwem w postaci ciekłego wodoru.

Cząsteczka helu jest najmniejsza ze wszystkich znanych molekuł, co decyduje o jego szerokim wykorzystywaniu w wykrywaczach nieszczelności. Hel przenika przez najmniejsze szczeliny umożliwiając kontrolę szczelności urządzeń próżniowych, ciśnieniowych, elektronicznych.

Hel jest w każdych warunkach chemicznie obojętny. Hel w zasadzie nigdy nie tworzy trwałych związków. Dzięki temu jest idealnym gazem w chromatografii gazowej i procesie wytwarzania półprzewodników, które wymagają absolutnie inertnych atmosfer. Hel jest również wykorzystywany jako czynnik pośredniczący w wymianie ciepła w niektórych

typach reaktorów jądrowych, gdzie istotny jest również brak jego radioaktywnych izotopów. Ponadto hel przejawia unikatową własność zwaną nadciekłością, jeżeli jego temperatura jest niższa od 2,17 K. Nadciekłość wynika z przyjęcia przez atomy helu, które są bozonami podstawowych stanów energetycznych i jest efektem kwantowym obserwowanym w skali makroskopowej. Nadciekły hel znalazł zastosowanie w chłodzeniu nadprzewodzących magnesów akceleratorów cząstek i tokamaków.

Następnym zastosowaniem helu jest możliwość przewidywania trzęsień ziemi dzięki znajomości stężenia izotopów helu w wodach podziemnych. W przewidywaniu trzęsień ziemi wykorzystuje się różne wartości stosunków stężeń izotopów $^3He/^4He$ w wodach podziemnych (Mamyrin i in., 1979; Nagao i in., 1980). Różnice wartości tych stosunków $^3He/^4He$ są wynikiem różnych źródeł helu i mogą być spowodowane np. udziałem helu pochodzącego z płaszcza Ziemi z zaburzeń wywołanych przez uskoki tektoniczne.

Znajomość stężenia izotopu ^3He oraz trytu w wodach podziemnych pozwala określić wiek wody. W metodzie tej mierzy się stosunek stężenia ^3He powstałego z trytu do stężenia trytu. Istnieją dwa warianty metody trytowo-helowej, $^3He/H$ oraz ^3He+H, które według danych literaturowych pozwalają określać wiek wód podziemnych jedynie poniżej 30-40 lat.

2.2. Zastosowanie nadmiaru ^4He w celu określania wieku wód podziemnych

Stężenie helu w wodzie podziemnej może być dobrym znacznikiem do datowania wód podziemnych w granicach od setek lat do milionów lat (Aeschbach-Hertig i in.,1999; Andrews, 1989; Castro i in., 2000; Zuber i in., 2007). Zaletą metody helowej jest znacznie szerszy zakres datowania wód podziemnych w porównaniu z metodą ^{14}C (np. Castro i in., 2000), w pewnych przypadkach zapewniając nawet bardziej wiarygodne wartości wieków niż metoda ^{14}C (np. Aeschbach-Hertig i in., 2002).

W metodzie helowej wykorzystuje się przyrost stężenia ^4He w wodzie w wyniku naturalnego rozpadu promieniotwórczego niektórych pierwiastków szeregów uranowych i szeregu torowego. Wzór (1) pozwala określić wiek wody przy założeniu jego pochodzenia zarówno z wytwarzania *in situ* jak i z dopływu z głębszych warstw (dyfuzja ze skorupy ziemskiej lub/i z magmy) oraz przy założeniach równomiernego rozkładu He w profilu warstwy wodonośnej o stałej miąższości i przepływie od wychodni oraz dobrze izolowanej od góry, co uniemożliwia dyfuzyjną ucieczkę helu (Andrews i in., 1985; Stute i in., 1992)

$$^4He\ age = {}^4He_{exc} \cdot nh\rho_f / (J_{He} + nh\rho_f \Lambda P), \qquad (1)$$

gdzie: n – całkowity współczynnik połączonej porowatości, h – miąższość warstwy wodonośnej, J_{He} – zewnętrzny strumień netto ^{4}He do warstwy wodonośnej (rozdział 3.3), ρ_f – gęstość wody, Λ – współczynnik uwalniania się ^{4}He ze skały i P – wytwarzanie (produkcja) *in situ*. Zazwyczaj przyjmuje się $\Lambda = 1$, chociaż uwalnianie się ^{4}He nagromadzonego w ziarnach materiału warstwy wodonośnej może trwać nawet do 50 milionów lat po zakończeniu ich wcześniejszej historii geologicznej w postaci litej skały. Wytwarzanie *in situ* (wyrażone w cm^3 STP g^{-1}rok^{-1} jest obliczane ze wzoru (2) dla stężeń uranu (C_U) i toru (C_{Th}) wyrażonych w ppm (10^{-6} g/g). Dla stężeń uranu (C_U) i toru (C_{Th}) wyrażonych w ppm, szybkość produkcji ^{4}He *in situ* wyrażona w cm^3 STP g^{-1}rok^{-1} wynosi (Zuber i in., 2007)

$$P_{He} = (\rho_{rock}/n)(1{,}19\cdot10^{-13}\ C_U + 0{,}288\cdot10^{-13}\ C_{Th}), \qquad (2)$$

gdzie ρ_{rock} – gęstość materiału skalnego.

W literaturze można znaleźć wartości zewnętrznego strumienia ^{4}He, obejmujące zakres (0,2-8,2)$\cdot10^{-6}$ ze średnią wartością około 2,4$\cdot10^{-6}$ cm^{3}STPcm$^{-2}\cdot$rok^{-1} (Andrews i Lee, 1979; Ozima i Podosek, 1983). Natomiast Torgersen i Clarke (1985) i Torgersen (1989) podali J_{He} = (1,0±0,4) $\cdot10^{-6}$ cm^{3}STPcm$^{-2}\cdot$rok^{-1}. Castro i in., (2000) podali dla trzech dużych systemów wartości strumienia zewnętrznego w granicach (0,37-3,6) $\cdot10^{-6}$ cm^{3}STPcm$^{-2}\cdot$rok^{-1}.

W analizach wykonywanych przy pomocy spektrometrów masowych rozpatruje się ^{4}He, podczas gdy w analizach chromatograficznych otrzymuje się całkowite stężenie helu (^{4}He + ^{3}He), które jest dobrym przybliżeniem stężenia ^{4}He. Do oceny wieku wody stosuje się nadmiar ^{4}He (lub He), który wyraża się jako: $^4He_{exc} = {}^4He_{tot} - {}^4He_{eq} - {}^4He_{exa}$, gdzie $^4He_{tot}$ jest wielkością mierzoną w próbce wody, $^4He_{eq}$ jest stężeniem wynikającym z równowagi z atmosferą dla określonej temperatury i wysokości położenia obszaru zasilania, a $^4He_{exa}$ jest stężeniem wynikającym z nadmiaru rozpuszczonego w wodzie powietrza. Stężenie $^4He_{eq}$ w wodzie będącej w równowadze z atmosferą na poziomie morza i dla temperatury 10 ^{o}C wynosi 4,8$\cdot10^{-8}$ cm^3 STP/g (Zuber i in., 2007). W przypadku braku danych dla zastosowania wzorów 1 i 2 można stosować inne przybliżone sposoby obliczania wieku wód podziemnych (Zuber i in., 2007). Wzór (1) jest przydatny przy równomiernym rozkładzie $^4He_{exc}$ w całym profilu warstwy wodonośnej i stałej prędkości przepływu. Wtedy stężenie $^4He_{exc}$ powinno liniowo narastać z odległością od obszaru zasilania z wiekiem wody. Inny model bazuje na równaniu różniczkowym, uwzględniającym dyfuzyjny charakter dopływu $^4He_{exc}$ od dołu i jego rozkładu w profilu warstwy wodonośnej wskutek różnych prędkości przepływu

poszczególnych strug wody oraz zarówno dyfuzji molekularnej, jak i poprzecznej dyspersji (Torgersen i Ivey, 1985; Stute i in., 1992; Castro i in., 2000).

W przypadku stosowalności wzoru (1), można obliczyć wiek dla pojedynczych oznaczeń $^4He_{exc}$ z oszacowanej produkcji in situ (dla znanych stężeń U i Th) oraz oszacowanego strumienia zewnętrznego. W przypadku stosowania modelu dyfuzyjnego, zarówno wiek jak i strumień zewnętrzny znajduje się przez dopasowanie obliczonych wartości $^4He_{exc}$ do wartości mierzonych wzdłuż linii przepływu (Zuber i in., 2007).

2.3. Cel pracy

Celem pracy było opracowanie chromatograficznej metody pomiaru stężenia helu w wodach podziemnych dla zagadnień hydrologicznych. Realizacja tego celu wymagała:

- opracowania metody pobierania próbek wody podziemnej,
- przeprowadzenia badań wydajności ekstrakcji helu z próbki wody wybraną metodą,
- opracowania układu pomiarowego pozwalającego na oznaczanie stężenia helu w powietrzu,
- zbudowania systemu wzbogacania stężenia helu w próbce gazowej umożliwiającego oznaczanie stężenia helu w wodach powierzchniowych i podziemnych,
- oszacowania błędów pomiarów,
- zweryfikowania metody w pomiarach terenowych.

3. Źródła helu w atmosferze i w wodach podziemnych

3.1. Źródła helu w atmosferze

Obecność helu w atmosferze ziemskiej jest efektem dwóch procesów. Pierwszy z nich związany jest z oddziaływaniem neutronów wtórnego promieniowania kosmicznego na azot atmosferyczny (Andrews, 1992), co obrazują poniższe reakcje:

$$
\begin{aligned}
&^{14}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{12}C + {}^{3}H, \\
&^{14}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow 3 \cdot {}^{4}He + {}^{3}H, \\
&^{3}H \rightarrow {}^{3}He + e^{-} + \overline{\nu}.
\end{aligned}
\qquad (3)
$$

W pierwszej reakcji powstaje węgiel ^{12}C oraz tryt ^{3}H, w drugiej natomiast hel ^{4}He i tryt. Tryt ulega rozpadowi promieniotwórczemu z powstaniem ^{3}He. Procesowi temu towarzyszy emisja elektronu i neutrina elektronowego. Stężenie ^{3}He w atmosferze może również pochodzić z rozpadu trytu, który był uwolniony do atmosfery w wyniku prób bomb termojądrowych rozpoczętych w 1952r.

Głównym procesem wpływającym na obecność helu w atmosferze jest rozpad radioaktywny pierwiastków znajdujących się w skałach (m. in. uranu i toru), wynikiem czego jest produkcja ^{4}He wg reakcji

$$\begin{aligned} &^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb + 8\cdot{}^{4}He, \\ &^{235}U \rightarrow {}^{207}Pb + 7\cdot{}^{4}He, \\ &^{232}Th \rightarrow {}^{208}Pb + 6\cdot{}^{4}He, \end{aligned} \qquad (4)$$

rozpad α

Pewna ilość tego gazu wydostaje się i znajduje drogę na powierzchnię, gdzie wchodzi w skład atmosfery. Hel nie mogąc związać się z żadnym innym pierwiastkiem i jako bardzo lekki opuszcza atmosferę Ziemi. Jednak w czasie do miliona lat stężenie helu w atmosferze w przybliżeniu wykazuje równowagę pomiędzy ciągłym wejściem do atmosfery z wnętrza Ziemi, a ucieczką z wyższej warstwy atmosfery do kosmosu. Ułamek objętościowy helu w atmosferze wynosi 5,24 ppm (Ozima, Podosek, 1983), a stosunek $^{3}He/^{4}He$ równy jest $1{,}384\cdot10^{-6}$ (Clarke i in., 1976).

3.2. Stężenie helu w wodzie wynikające z równowagi z atmosferą

Rozpuszczalność helu w wodzie słodkiej jak i morskiej została określona eksperymentalnie przez wielu autorów (Weiss, 1971; Benson, Krause, 1976). Najczęściej jest ona określana poprzez:

- stałą Henry'ego k_{He} (w atm), jak w równaniu (5);
- ułamek molowy x_{He} helu w warunkach równowagi;
- stałą Bunsena β, (w cm^3STP/cm^3_{H2O}), która jest definiowana jako objętość gazu mierzona w STP (Standard Temperature: 0°C, Pressure: 1 atm) rozpuszczona w jednostce objętości wody, gdy ciśnienie parcjalne gazu wynosi 1 atm;
- stężenie równowagowe z atmosferą C_{eq}, (w cm^3STP/g_{H2O}), które jest podawane jako objętość gazu (w STP) na jednostkę masy wody w równowadze z atmosferą o całkowitym atmosferycznym ciśnieniu 1 atm.

Stężenie równowagowe helu rozpuszczonego w wodzie jest proporcjonalne do jego ciśnienia parcjalnego p_{He} w fazie gazowej. Proporcjonalność ta jest wyrażona przez stałą Henry'ego k_{He}, której wartość zależy w dużej mierze głównie od temperatury i zasolenia wody. Stężenie równowagowe helu w wodzie jest wyrażone prawem Henry'ego

$$p_{He} = k_{He}(T, S, ...) \cdot x_{He}, \tag{5}$$

gdzie: p_{He} - ciśnienie parcjalne helu nad cieczą $[atm]$,

x_{He} - ułamek molowy helu w wodzie $\left[\frac{mol_{helu}}{mol_{H2O}}\right]$,

k_{He} - stała proporcjonalności $[atm]$.

W niniejszej pracy stała Henry'ego wyrażona została przez stałą podziału K_{LG} w postaci

$$C_L = K_{LG} \cdot C_A, \tag{6}$$

gdzie: C_L - jest stężeniem gazu w wodzie [g/cm$^3_{H2O}$],

K_{LG} - jest stałą podziału gazu między atmosferą a wodą [(g/cm$^3_{H2O}$)/(g/cm$^3_{air}$)],

C_A - jest stężeniem gazu w atmosferze [g/cm$^3_{air}$].

Do wyliczenia stałej podziału K_{LG} korzystano ze znajomości wartości stałej Bunsen'a β. Najczęściej spotykaną zależnością pozwalającą na określenie współczynnika Bunsen'a jest (Weiss i in., 1970; Weiss i in., 1971; Top i in., 1987)

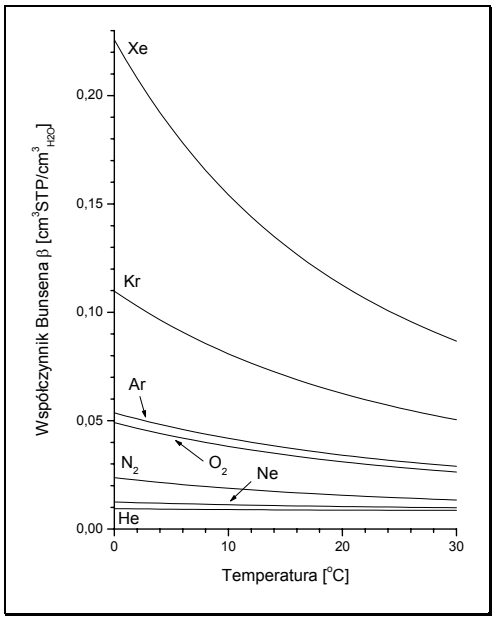
$$\ln \beta = A_1 + A_2 \cdot \left(\frac{100}{T}\right) + A_3 \cdot \ln\left(\frac{T}{100}\right) + S \cdot \left[B_1 + B_2 \cdot \left(\frac{T}{100}\right) + B_3 \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^2\right], \tag{7}$$

gdzie: T - temperatura wody [K], S - zasolenie [‰], $A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3$ - stałe zależne od rodzaju gazu. W tabeli 1 podano wartości stałych $A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3$ umożliwiające obliczenie współczynnika Bunsen'a dla He w jednostkach $\left[\frac{cm^3 STP}{cm^3_{H_2O}}\right]$.

Tabela 1. Wartości stałych $A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3$ dla helu do wyliczenia stałej Bunsena według wzoru (7) (Weiss i in., 1971).

Gaz	A_1	A_2	A_3	B_1	B_2	B_3
He	-34,6261	43,0285	14,1391	-0,042340	0,022624	-0,0033120

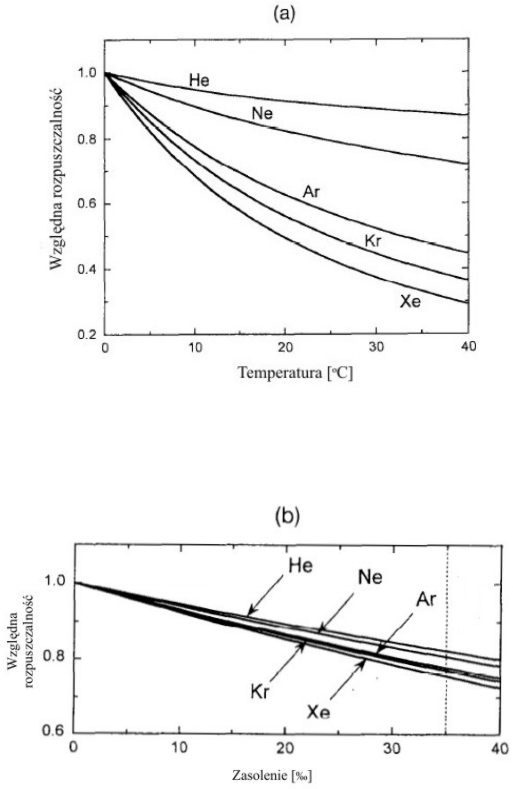
Wartości stałej Bunsena β dla gazów szlachetnych w tym dla helu, za pomocą której wyliczano wartość stałej podziału K_{LG} dla helu (wg wzoru (B.9) Dodatek B) przedstawiono na rysunku 1. Z danych przedstawionych na rysunku 1 wynika, że hel jest słabo rozpuszczalny w wodzie i jego rozpuszczalność nieznacznie zależy od temperatury. Dlatego stężenie helu w wodzie jest niskie.



Rys. 1. Rozpuszczalność gazów szlachetnych oraz tlenu i azotu w wodzie (Ozima, Podosek, 1983).

Stężenia równowagowe z atmosferą dla helu były wyznaczane między innymi przez Weiss'a (1971) dla wody słodkiej i morskiej. Pierwszym parametrem, od którego zależy równowagowe stężenie gazów w wodzie, jest zasolenie wody, czyli ogół substancji rozpuszczonych w wodzie, wyrażana najczęściej w promilach. Najczęściej występującymi składnikami w wodach słonych są chlorki sodu i wapnia. Wraz ze wzrostem zasolenia rozpuszczalność gazów maleje. Istotnym jest czy zasolenie wody jest pierwotne czy wtórne. Tylko w przypadku, gdy jest ono pierwotne ma wpływ na stężenie rozpuszczonego helu. Zasolenie wody o wartości 1‰ zmniejsza rozpuszczalność gazów o mniej niż 1%. W zbiornikach wody podziemnej rzadko odnotowuje się zasolenie większe niż 1‰. Dlatego zazwyczaj nie uwzględnia się wpływu tego parametru na rozpuszczalność gazów w wodach podziemnych (Stute, Schlosser 2000). Drugim parametrem, od którego zależy równowagowe stężenie gazów w wodzie, jest temperatura wody. W badaniach dotyczących zastosowania helu wykorzystuje się zazwyczaj dane przedstawione przez Wiess'a (1971). Temperaturową

zależność współczynnika Bunsen'a dla gazów szlachetnych, tlenu i azotu w słodkiej wodzie, a także względne rozpuszczalności dla pięciu gazów szlachetnych w zależności od temperatury podane przez Weiss'a (1971) pokazano odpowiednio na rysunkach 1 i 2a, natomiast na rysunku 2b widać zależność rozpuszczalności od zasolenia. Objętość rozpuszczonych gazów rośnie wraz z ich masą molową. Największą zależność od temperatury wykazuje ksenon i krypton, najsłabszą hel i neon.



Rys. 2. Względna rozpuszczalność gazów szlachetnych w wodzie podana przez Weiss'a (1971) a) względem wody o temperaturze 0°C w funkcji temperatury wody b) względem czystej wody w funkcji zasolenia wody.

Poniżej przedstawiono szczegółowo sposób w jaki wyliczano stężenie helu w wodzie, wynikające z równowagi termodynamicznej z atmosferą C_{eq}(T,S,P). Weiss i Top (Weiss i in., 1970; Weiss i in., 1971; Top i in., 1987) podają następującą formułę pozwalająca wyliczyć stężenia równowagowe

$$\ln C_{eq}(T,S,P_0) = A_1 + A_2 \cdot \left(\frac{100}{T}\right) + A_3 \cdot \ln\left(\frac{T}{100}\right) + A_4 \cdot \left(\frac{T}{100}\right) + S \cdot \left[B_1 + B_2 \cdot \left(\frac{T}{100}\right) + B_3 \left(\frac{T}{100}\right)^2\right], \qquad (8)$$

gdzie: T - temperatura wody [K], S - zasolenie [‰], P_0 - ciśnienie normalne [1 atm], $A_1, A_2, A_3, A_4, B_1, B_2, B_3$ - stałe zależne od rodzaju gazu (dla helu podane w tabeli 2).

Tabela 2. Wartości stałych $A_1, A_2, A_3, A_4, B_1, B_2, B_3$ dla helu pozwalające wyliczyć stężenie równowagowe wg wzoru (8) (Weiss i in., 1971).

Gaz	Jednostka	A_1	A_2	A_3	A_4	B_1	B_2	B_3
He	ml/l	-152,9405	196,8840	126,8015	-20,6767	-0,040543	0,021315	-0,0030732
	ml/kg	-167,2178	216,3442	139,2032	-22,6202	-0,044781	0,023541	-0,0034266

Poprawna zależność stężenia helu wynikającego z równowagi termodynamicznej z atmosferą od ciśnienia wygląda następująco

$$C_{eq}(T,S,P) = C_{eq}(T,S,P_0) \cdot \frac{P - p^*(T)}{P_0 - p^*(T)} \qquad [\text{cm}^3\text{STP/g}], \tag{9}$$

gdzie:

$p^*(T)$ - ciśnienie pary wodnej zależne od temperatury Gill (1982)

$$p^*(T) = \frac{10^{\frac{a_1 + a_2 \cdot T}{1 + b \cdot T}}}{1013{,}25} \qquad [\text{atm}]. \tag{10}$$

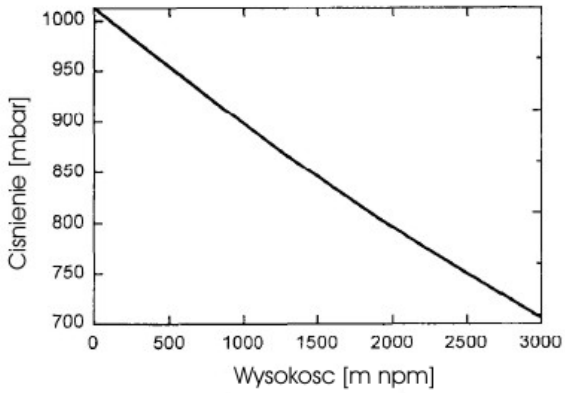
Wartości stałych a_1, a_2 i b wynoszą:

$a_1 = 0{,}7859$; $a_2 = 0{,}03477$; $b = 0{,}00412$.

Występujące w równaniu (9) ciśnienie atmosferyczne zależy od wysokości H powierzchni wody. Dla systemów wód podziemnych, H jest przybliżane przez wysokość obszaru zasilania. Ciśnienie panujące na obszarze zasilania można wyliczyć za pomocą wzoru (Lide 1994):

$$P = P_0 \cdot \exp(-\frac{H}{8300}), \tag{11}$$

gdzie: P_0 – ciśnienie na poziomie morza, H – wysokość nad poziomem morza.
Ciśnienie jako funkcja wysokości jest wyznaczona na rysunku 3. Wzrost wysokości o 100 m powoduje zmniejszenie równowagowego stężenia gazów szlachetnych w wodzie o 1.2%.



Rys. 3. Wykres przedstawiający zależność ciśnienia od wysokości nad poziomem morza (Beyerle, 1999).

3.3. Nieatmosferyczne źródła helu w wodach podziemnych

Obok atmosfery źródłem helu w wodzie podziemnej jest produkcja jego izotopów (^3He *i* ^4He) w skałach i minerałach skorupy ziemskiej. Izotopy ^3He *i* ^4He są produkowane w wyniku rozpadu litu bombardowanego neutronami, których strumień jest wynikiem reakcji (α,n) na jądrach lekkich pierwiastków (Andrews, 1992).

$$^6Li + n \rightarrow \alpha + {}^3H \rightarrow {}^3He + {}^4He + \beta^- . \qquad (12)$$

rozpad β

W przypadku izotopu ^4He można wyróżnić pięć głównych źródeł jego nadmiaru w wodzie w stosunku do stężenia wynikającego z równowagi termodynamicznej z atmosferą i tzw. „nadmiaru powietrza". Te źródła można sklasyfikować następująco (Weiss i in., 1971, Zuber i in., 2007):

a) produkcja *in situ* w materiale skalnym wodonośca w wyniku obecności izotopów promieniotwórczych ^{238}U, ^{235}U i ^{232}Th i ich rodzin emitujących cząstki α (czyli jądra ^{4}He),

$$^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb + 8 \cdot {}^4He,$$
$$^{235}U \rightarrow {}^{207}Pb + 7 \cdot {}^4He, \qquad (13)$$
$$^{232}Th \rightarrow {}^{208}Pb + 6 \cdot {}^4He,$$

rozpad α

b) dyfuzyjne uwalnianie ^4He zakumulowanego w ziarnach wodonośca piaszczystego w czasie wcześniejszej historii geologicznej, gdy materiał był jeszcze skałą litą (wg

Solomona i in. (1996), to uwalnianie może przewyższać produkcję *in situ* nawet przez okres ok. 50 milionów lat istnienia warstwy wodonośnej);

c) dyfuzja z głębszych warstw skorupy i/lub płaszcza Ziemi;

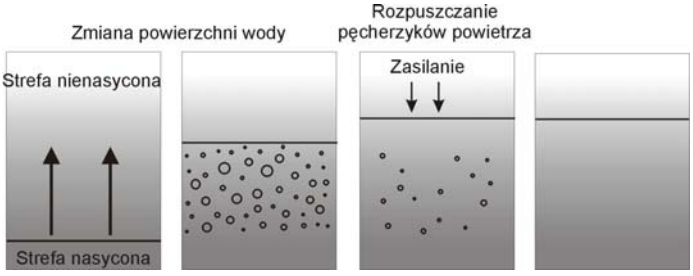
d) domieszka znacznie starszej wody zawierającej duże stężenie ^{4}He;

e) dyfuzja ze słabo przepuszczalnych lub nieprzepuszczalnych przewarstwień i warstw skalnych przylegających do wodonośca (Zuber i in., 2007)

To ostatnie źródło jest trudne do odróżnienia od źródeł (c) i (d), a więc nie zawsze jest wymieniane jako oddzielne, a często wpływ tych źródeł jest określany jako strumień zewnętrzny.

3.4. Nadmiar powietrza

Wody podziemne, oprócz stężenia równowagowego gazów szlachetnych, zawierają również nadmiarowe stężenie gazów pochodzenia atmosferycznego. Źródło dodatkowego stężenia zostało nazwane „nadmiarem powietrza" w wodzie. „Nadmiar powietrza" w wodzie spowodowany jest uwięzieniem pęcherzyków powietrza podczas gwałtownego zasilania zbiornika, bądź podczas fluktuacji poziomu wody (Heaton, Vogel, 1981; Mochalski, 2003). Pęcherzyki ulegają całkowitemu, lub częściowemu rozpuszczeniu pod wpływem wzrastającego ciśnienia hydrostatycznego i własnego napięcia powierzchniowego (Aeschbach-Hertig i in., 2001). Na rysunku 4 przedstawiono sposób dostawania się dodatkowego powietrza do wody podziemnej. Zawartość pęcherzyków zostaje wprowadzona do wody podziemnej zwiększając stężenia rozpuszczonych w niej gazów. Im słabsza rozpuszczalność gazu w wodzie, tym efekt wzrostu stężenia gazu większy.



Rys. 4. Sposób rozpuszczania się „nadmiaru powietrza" w wodach podziemnych (wg Mochalskiego, 2003).

„Nadmiar powietrza" wyrażany jest poprzez objętość powietrza wprowadzonego do jednostki masy lub objętości wody - A $\left[\frac{cm^3}{dm^3_{H2O}}\right]$ (Stute, Schlosser 2000).

Zazwyczaj ilość „nadmiaru powietrza" w wodzie podziemnej nie przekracza 5 cm^3/dm^3_{H2O} (Plummer i in., 1993). Zawartość „nadmiaru powietrza" w wodzie podziemnej wynika z morfologii kanałów przepływu w strefie nienasyconej i intensywności zasilania (Wilson, McNeill, 1997). Szczególnie duże wartości „nadmiaru powietrza" mogą pojawiać się w skałach szczelinowych.

Najprostszy model powstawania „nadmiaru powietrza" zakłada całkowite rozpuszczenie pęcherzyków powietrza i izolacje wody od atmosfery po tym procesie (Total Dissolution Model – TD Model). W takim przypadku skład „wstrzykniętego" powietrza jest identyczny ze składem powietrza glebowego i pozostaje stały w czasie (Aeschbach-Hertig i in., 2000). Dla tego modelu składową stężenia gazu w wodzie podziemnej wynikającą z obecności nadmiaru powietrza można wyrazić wzorem

$$C_{np}(A) = A \cdot z_i \qquad [\mathrm{cm^3STP/g}], \tag{14}$$

gdzie: A – objętość powietrza rozpuszczonego w jednostce masy wody,
z_i - ułamek objętościowy gazu w powietrzu.

Innym modelem powstawania „nadmiaru powietrza" jest model PR (Partial Diffusive Re-equilibration). Według niego po całkowitym rozpuszczeniu uwięzionych pęcherzyków zachodzi wymiana gazowa pomiędzy wodą a powietrzem glebowym. W takim przypadku rozpuszczone w nadmiarze gazy dyfundują do strefy nienasyconej starając się przywrócić stan równowagi termodynamicznej pomiędzy wodą a powietrzem glebowym (odgazowywanie wody). Ucieczka z wody wprowadzonych z „nadmiarem powietrza" gazów zostaje przerwana na skutek odizolowania wody od powietrza glebowego (Stute i in., 1995; Aeschbach-Hertig 2000). Stężenie gazu pochodzące od „nadmiaru powietrza", będzie w takim przypadku zależne od dodatkowego parametru opisującego stopień odgazowania (Aeschbach-Hertig i in. 1999) i wygląda następująco

$$C_{np}(A,R) = A \cdot z_i \cdot e^{-R\frac{D_i}{D_{Ne}}} \tag{15}$$

gdzie: R – parametr opisujący stopień odgazowania, D_i – współczynnik dyfuzji mierzonego gazu, D_{Ne} – współczynnik dyfuzji dla neonu.

Następnym modelem powstawania „nadmiaru powietrza" jest model CE (Closed-system Equilibrium) (Aeschbach-Hertig, 2000; Aeschbach-Hertig i in., 2001). Układ

uwięzione powietrze-woda traktuje się jako zamknięty odizolowany system. Zakłada się, że dochodzi do częściowego rozpuszczenia uwięzionych pęcherzyków powietrza i wytworzenia nowego stanu równowagi termodynamicznej pomiędzy uwięzionym powietrzem, a wodą w warunkach podwyższonego ciśnienia hydrostatycznego. Składową stężenia gazu w wodzie pochodzącą od „nadmiaru powietrza" opisuje się w modelu CE równaniem (16) (Aeschbach-Hertig, 2000)

$$C_{np}(A,F) = \frac{(1-F)A_e z_i}{1+\frac{FA_e z_i}{C_{eq}}} \tag{16}$$

gdzie: A_e – początkowa ilość uwięzionego powietrza, F – parametr określający stopień rozpuszczenia uwięzionego powietrza (F=1 dla braku „nadmiaru powietrza", F=0 dla całkowitego rozpuszczenia się „nadmiarowego powietrza", F<1 dla przypadku, gdy dochodzi do częściowego rozpuszczenia się pęcherzyków powietrza w warunkach podwyższonego ciśnienia).

W tabeli 3 podano procentową zmianę stężenia wybranych gazów szlachetnych w wodzie podziemnej o temperaturze 10ºC w obecności 1 cm^3/dm^3_{H2O} „nadmiaru powietrza".

Tabela 3. Wpływ obecności „nadmiaru powietrza" na stężenie gazów szlachetnych w wodzie (Mochalski, 2003).

Gaz	Współczynnik Bunsena β dla 10 ºC [cm^3STP/dm^3_{H2O}]	Zmiana stężenia gazu w obecności A=1 cm^3/dm^3_{H2O} nadmiaru powietrza A/ β [%]
Hel	8,98	11,2
Neon	11,24	8,9
Krypton	80,87	1,3
Ksenon	154,245	0,7
Azot	18,81	5,4

„Nadmiar powietrza" w niewielkim stopniu wpływa na stężenia dobrze rozpuszczalnych gazów jak krypton i ksenon, natomiast stężenia słabo rozpuszczalnych gazów, jak hel i neon, silniej reagują na obecność „nadmiaru powietrza". Gazy silniej reagujące na obecność nadmiaru powietrza są odpowiednimi do jego wykrywania. W praktyce jednak jedynie neon i azot mogą być stosowane do tych celów, gdyż stężenie helu w wodzie podziemnej zazwyczaj zawiera dużą składową radiogeniczną wielokrotnie przekraczającą stężenie tego gazu wynikające z równowagi pomiędzy wodą i atmosferą (Mochalski, 2003).

Dla wód młodych, o niskim stężeniu helu, wpływ nadmiaru powietrza ma istotne znaczenie przy datowaniu wód metodą helową co widać w wynikach pomiarów wykonanych w ramach niniejszej pracy w rozdziale 6.4. Natomiast dla wód starych, zawierających wysokie stężenia helu wpływ nadmiaru powietrza jest zaniedbywany (Busenberg, Plummer,

1992) (rozdział 6.3). W pracy składową gazu pochodzącą od „nadmiaru powietrza" obliczano korzystając z modelu TD opisanego wzorem (14).

3.5. Źródła helu w wodach podziemnych

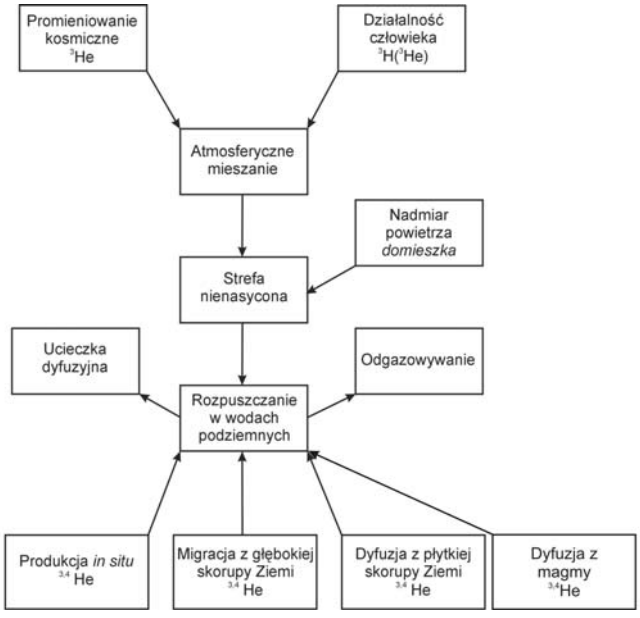
Występowanie helu w wodach podziemnych jest wynikiem wielu fizycznych procesów (rys 5). Pierwszym z nich w trakcie zasilania jest wymiana gazowa pomiędzy wodą a atmosferą. Podczas infiltracji wody dochodzi do rozpuszczania się helu atmosferycznego w wodzie. Początkowe stężenie jest zdeterminowane głównie równowagą termodynamiczną między wodą a atmosferą i może zostać podniesione przez tzn. „nadmiar powietrza". Dodatkowo, stężenie helu w wodzie podziemnej może być powiększone przez dyfuzję i akumulację helu pochodzenia nieatmosferycznego. Tak więc całkowite stężenie helu w wodzie *(C_{tot})* wynosi (Zuber i in, 2007; Beyerle, 1999)

$$C_{tot} = C_{eq} + C_{exa} + C_{ex}, \tag{17}$$

gdzie: C_{eq} - składowa będąca wynikiem wymiany gazowej z atmosferą $\left[\frac{cm^3 STP}{cm^3{}_{H_2O}}\right]$,

C_{exa} - składowa wynikająca z obecności nadmiaru powietrza $\left[\frac{cm^3 STP}{cm^3{}_{H_2O}}\right]$,

C_{ex} - składowa nieatmosferyczna $\left[\frac{cm^3 STP}{cm^3{}_{H_2O}}\right]$.



Rys. 5. Źródła ^{3}He i ^{4}He w atmosferze i droga ich dostawania się (rozpuszczania) do wód podziemnych (Andrews, 1992).

4. Metody pomiaru stężenia helu w wodzie

Stężenie helu w powietrzu wynosi 5,24 ppm, co odpowiada $8{,}6\cdot10^{-10}$ g/cm^3_{air} w temperaturze 20ºC. Stężenie w wodzie powierzchniowej w tej temperaturze wynosi $8{,}5\cdot10^{-12}$ g/cm^3_{H2O}. Stała podziału dla helu, K_{LG} nieznacznie zależy od temperatury wody w zakresie temperatur od 5ºC do 20ºC i wynosi $K_{LG} = 0{,}0093 cm^3/cm^3_{H2O}$ (Dodatek C, tabela C.1). Z tego powodu pomiar stężenia helu w wodzie nie nadaje się do szacowania temperatury wody. W wodzie podziemnej stężenie helu jest zwiększone na skutek obecności „nadmiaru powietrza" lub rozpuszczania się w wodzie helu pochodzenia nieatmosferycznego (rozdział 3.3).

Niskie stężenie helu w wodzie powoduje, że pomiar stężenia helu dokonuje się zazwyczaj metodami spektrometrii masowej. Takie pomiary są niestety bardzo drogie i niedostępne w Polsce. Pomiary ^{4}He metodami spektrometrii masowej dla celów datowania wód podziemnych mogą być zastąpione pomiarami stężenia He metodami chromatograficznymi (GC), gdyż stężenie ^{3}He w wodach podziemnych przyjmuje wartości, które można pominąć (Zuber i in., 2007). Stosunek ^{3}He/^{4}He w atmosferze wynosi $139\cdot10^{-8}$ i często jest oznaczany przez R_A. Hel pochodzący ze skorupy ziemskiej powinien posiadać stosunek $R_c/R_A = 0{,}01$, a hel pochodzący z płaszcza Ziemi $R_m/R_A = 8$. Te dane pokazują, że $(^3He/^4He)_c = 139\cdot10^{-10}$ i $(^3He/^4He)_m = 1{,}12\cdot10^{-5}$, więc największe stężenie $^3He = 1{,}12\cdot10^{-5} \cdot {}^4He$.

4.1. Spektrometria masowa w pomiarach stężenia ^{4}He w wodach podziemnych

W metodzie spektrometrii masowej pomiaru stężenia helu w wodach dokonuje się przy użyciu spektrometru masowego z sektorem magnetycznym (Beyerle i in., 2000). Spektrometry te są wyposażone w specjalne linie służące do ekstrakcji gazów z próbek wody oraz oczyszczania próbek. Próbki wody pobiera się do rurek miedzianych, które po napełnieniu wodą są zaciskane na obu końcach w celu zapobieżenia kontaktu próbki wody helem z otoczenia. Ekstrakcję gazów dokonuje się odgazowując próbkę w warunkach wysokiej próżni. Uzyskane w ten sposób gazy przedostają się do systemu pułapek zanurzonych w naczyniu z ciekłym azotem. W pierwszym etapie następuje usunięcie pary wodnej z próbki gazowej, a następnie próbka jest oczyszczana w pułapce wypełnionej sitem cząsteczkowym. Hel nie ulega adsorpcji w pułapce wypełnionej sitem cząsteczkowym i wraz

z pozostałymi gazami m. in. neonem trafia do linii oczyszczania, gdzie za pomocą pomp getterowych usuwane są pozostałości wszystkich aktywnych gazów. Tak otrzymana i oczyszczona próbka gazowa trafia do spektrometru masowego. Zaletą pomiaru stężenia helu metodą spektrometrii masowej jest wysoka precyzja pomiaru, która wynosi 0,3%. Pomiary takie są, niestety, bardzo drogie, czasochłonne i niedostępne w Polsce.

4.2. Chromatografia gazowa w pomiarach stężenia helu w wodach podziemnych

W metodzie chromatograficznej pomiaru stężenia helu dokonuje się z użyciem chromatografu gazowego. Głównymi elementami chromatografu gazowego są kolumna chromatograficzna i detektor (rysunek 6). Rola kolumny chromatograficznej polega na rozdziale składników analizowanej próbki, wprowadzonej w strumień gazu nośnego przez układ dozownika. Czas wymywania składnika próbki z kolumny, tzw. czas retencji, w danych warunkach procesu chromatograficznego (tj. temperatury kolumny, rodzaju wypełnienia i długości kolumny, wydatku gazu nośnego) jest dla niego charakterystyczny i stanowi podstawę do rozpoznania jakościowego.

Rys. 6. Uproszczony schemat chromatografu gazowego.
N - analizowana próbka, u - przepływ gazu nośnego (Śliwka, 2003).

Zadaniem detektora jest sygnalizowanie obecności badanego składnika analizowanej mieszaniny w gazie nośnym wypływającym z kolumny chromatograficznej. Sygnał detektora powinien być proporcjonalny do stężenia lub masy badanego składnika w gazie nośnym, co stanowi podstawę pomiaru ilościowego.

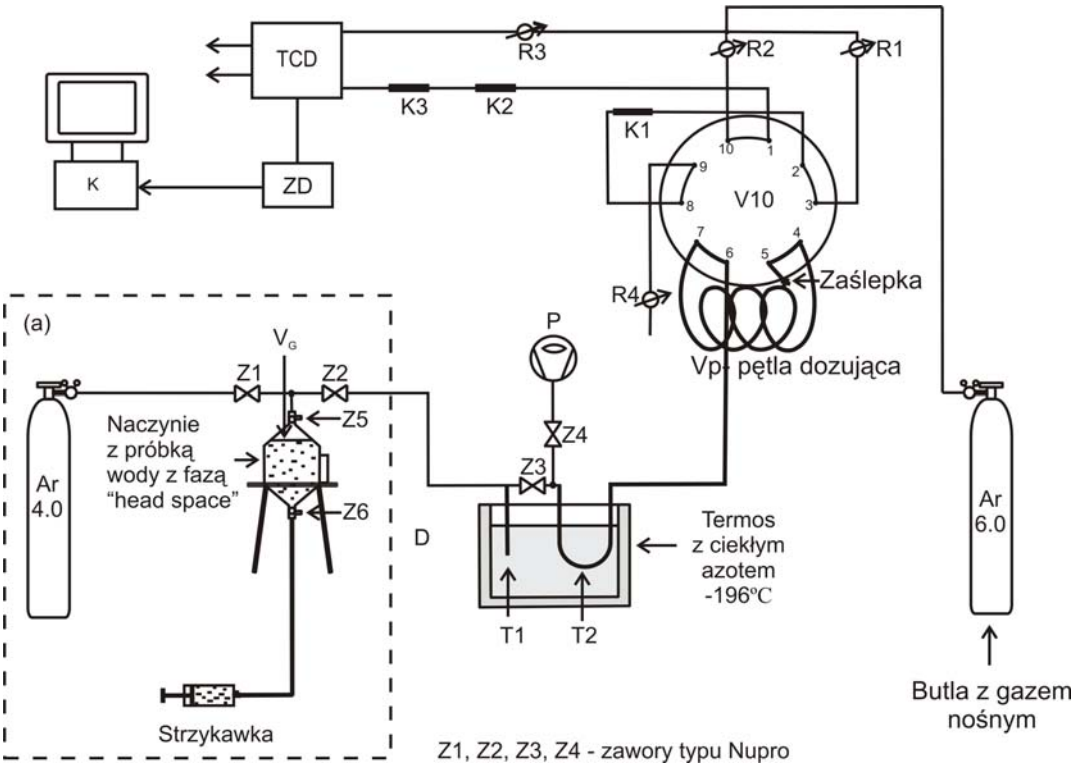
Charakterystyczną cechą tej metody analitycznej jest uzyskanie na wyjściu kolumny chromatograficznej mieszaniny dwuskładnikowej, składającej się z cząsteczek gazu nośnego i z cząsteczek kolejnych składników analizowanej próbki. Taka sytuacja pozwala na wykorzystanie własności fizycznych składników analizowanej próbki, do generowania sygnału elektrycznego detektora (Śliwka, 2003).

W przypadku oznaczania helu metodą chromatografii gazowej brak detektora o odpowiednim poziomie wykrywalności dla helu sprawia, że pomiar stężenia helu tą metodą wiąże się z pewnymi trudnościami. Do pomiarów stężenia helu w powietrzu i w wodzie można wykorzystać detektor cieplno-przewodnościowy (TCD) (Zieliński, 1961; Sugisaki i in., 1981; Sugisaki i in., 1982; Sugisaki i Taki, 1987). Sugisaki przeprowadzał analizy helu na układzie chromatograficznym, w którym jako gaz nośny wykorzystywano tlen, a kolumny chromatograficzne jakie używano były wypełnione sitem cząsteczkowym typu 5A. Zbliżone czasy retencji helu, neonu i wodoru w takim układzie sprawiły, że w celu całkowitego rozdzielenia pików tych gazów konieczne było zastosowanie bardzo długich kolumn, co wydłużało czas analizy. Graniczna wykrywalność układu stosowanego przez Sugisaki była jednak zbyt niska do ilościowych pomiarów helu w wodzie.

Innym sposobem rozdzielenia pików helu i neonu jest utrzymywanie kolumn chromatograficznych w niskich temperaturach ok. -80°C (Zieliński i in., 1961; Pusz i in., 2006). Aby utrzymać kolumny w tak niskich temperaturach, stosuje się specjalne chłodziarki immersyjne. W metodzie tej występują trudności z utrzymaniem stałej temperatury kolumn co w wyniku powoduje dryft linii bazowej, a duża amplituda szumów, powoduje że wykrywalność metody maleje. Poniżej zostało przedstawione rozwiązanie tych problemów. Opracowana w IFJ PAN metoda chromatograficzna oznaczania helu w wodzie podziemnej bazuje na technice dozowania bezpośredniego i metodyce wzbogacania próbki gazowej na węglu aktywnym w temperaturze ciekłego azotu i pod obniżonym ciśnieniem.

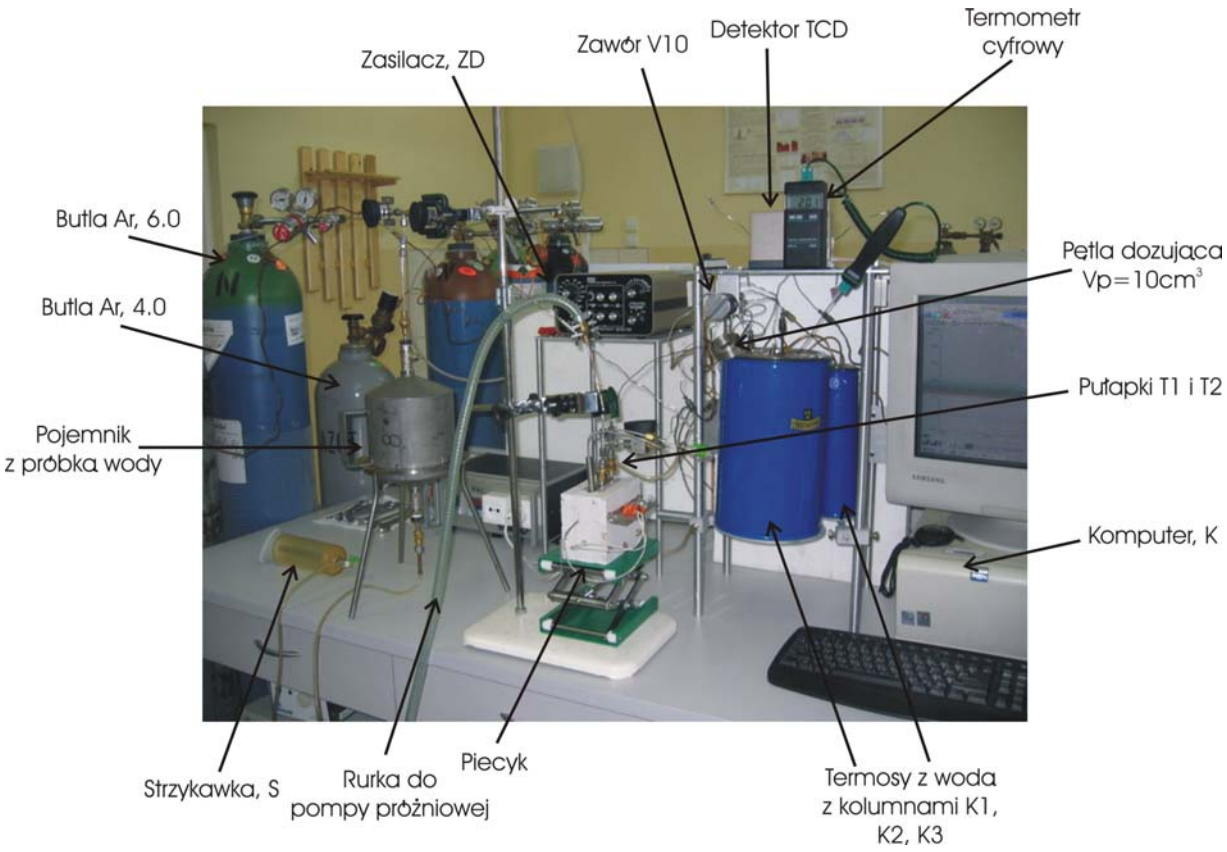
5. Opis układu chromatograficznego do pomiaru stężenia helu w wodzie

Schemat układu pomiarowego opracowanego w ramach niniejszej pracy w IFJ PAN został przedstawiony na rysunku 7. Układ pomiarowy pokazany na rysunku 7 jest wynikiem kolejnych prób, które szczegółowo opisane są w kolejnych podrozdziałach.



Rys. 7. Schemat układu pomiarowego. V10 – zawór dziesięciodrożny; K1, K2, K3 – kolumny chromatograficzne; TCD – detektor cieplno-przewodnościowy; ZD – zasilacz detektora; R1, R2, R3, R4 – zawory regulujące przepływ gazu; Z1, Z2, Z3, Z4 – zawory typu Nupro; Z5, Z6 – zaworu kulowe; T1-suszka; T2 – pułapka zawierająca 0,4g węgla aktywnego; Ar 4.0, Ar 6.0 – butle z argonem o czystości odpowiednio 4.0 i 6.0; P – rotacyjna pompa próżniowa; K – komputer wyposażony w odpowiednie oprogramowanie do zbierania danych z detektora TCD; V_G – objętość fazy nadpowierzchniowej w metodzie head-space ekstrakcji gazów z próbki wody.

Rysunek 8 przedstawia zdjęcie układu pomiarowego, którego schemat jest widoczny na rysunku 7.



Rys. 8. Widok układu pomiarowego.

5.1. Detektor cieplno – przewodnościowy (Thermal Conductivity Detector - TCD)

W pracy zastosowano detektor cieplno-przewodnościowy (TCD). Jego sygnał związany jest z różnicą przewodności ciepła gazu nośnego i analizowanego związku.

Gaz nośny wraz z badanymi składnikami przepływa przez komorę, w której umieszczone są elektrycznie podgrzewane druty oporowe (filament). W warunkach ustalonych, gdy przepływa gaz nośny, występuje równowaga między ciepłem wydzielonym przez drut, a ciepłem odprowadzonym przez gaz i korpus detektora. Zmiana przewodnictwa cieplnego gazu związana z przepływem składnika próbki wokół drutu, zakłóca powyższą równowagę, powodując podwyższenie temperatury drutu i zmianę jego oporu elektrycznego. Detektor wyposażony jest zwykle w dwa kanały, pomiarowy i odniesienia, zawierające druty oporowe stanowiące ramiona mostka Wheatson'a. Składniki próbki są wprowadzane w gazie nośnym do kanału pomiarowego. Drugi kanał, przez który przepływa czysty gaz nośny, służy jako kanał odniesienia. Druty wykonane są zwykle z platyny charakteryzującej się dużym współczynnikiem zależności oporu od temperatury. Różnice przewodnictwa cieplnego

strumienia wypływającego z kolumny i strumienia referencyjnego, zawierającego wyłącznie gaz nośny powodują powstanie sygnału napięcia, proporcjonalnego do tej różnicy. Sygnał ten jest proporcjonalny do stężenia składników próbki.

Kilka przykładowych wartości względnej przewodności cieplnej gazów, w tym argonu, przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Względna przewodność cieplna kilku wybranych gazów w stosunku do azotu (instrukcja obsługi detektora cieplno-przewodnościowego).

Gaz	Temperatura gazu	
	0°C	100°C
Wodór	7,00	6,95
Hel	**5,89**	**5,54**
Metan	1,32	1,72
Azot	1,00	1,00
Argon	**0,68**	**0,71**

Czułość detektora (stosunek sygnału napięcia uzyskany dla danego składnika próbki do masy (stężenia) tego składnika) jest tym większa, im różnica w przewodności cieplnej miedzy gazem nośnym a analizowanym składnikiem jest większa. Z tego powodu, do pomiaru stężenia helu jako gaz nośny, zastosowano argon.

Objętości komór pomiarowych klasycznego detektora cieplno – przewodnościowego wynoszą od 0,1 do 1 cm^3 i tego typu detektor nadaje się do współpracy z kolumnami pakowanymi. Jednak firmy produkujące aparaturę chromatograficzną opracowały ostatnio detektory o objętości komory 140 µl, 0,5 µl lub nawet 200 nl. Detektory o takiej objętości komory pomiarowej przeznaczone są do współpracy z kolumnami kapilarnymi (instrukcja obsługi detektora TCD).

Do pomiarów helu w wodach podziemnych zastosowano detektor Firmy Valco o objętości komory 2 µl. Zastosowane, w pomiarach stężenia helu w wodach, parametry pracy detektora przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Parametry detektora cieplno-przewodnościowego (TCD), zastosowanego w niniejszej pracy.

Poziom wykrywalności dla helu	2,8 ng (1,7 ppm)
Czułość (dla helu)	0,2 mV·s/ng
Natężenie przepływu gazu nośnego	18 cm^3/min
Temperatura detektora	100ºC
Temperatura filamentów	150 ºC

5.1.1. Standardy stosowane podczas realizacji pracy

Wyznaczenie zakresu liniowości i minimalnej wykrywalności układu chromatograficznego wymaga przeprowadzenia procesu kalibracji w oparciu o dostępne wzorce. W latach 2005/2006 testowano kilka metod sporządzania mieszanin wzorcowych służących do kalibracji układu chromatograficznego tj. metodę kolejnych rozcieńczeń i metodę rozcieńczalnika ekspotencjalnego (Dodatek A) (Namieśnik, Jamrógiewicz, 1998; Lasa, Śliwka, 2006).

Jako standardu używano początkowo (2004 rok) powietrza atmosferycznego (5,24 ppm helu), a następnie (2005 rok) powietrza sprężonego z butli o stężeniu 5,6 ppm helu. Dla tych standardów duża niepewność pomiaru ok. 17% wynikała z niskiego stężenia helu w standardzie. Dla niskich stężeń otrzymana odpowiedź detektora jest tylko kilkukrotnie większa od amplitudy szumów, co wiąże się z dużą niepewnością uzyskanej powierzchni piku helu. Zmniejszenie niepewności pomiaru wynikającej z niepewności powierzchni piku helu postanowiono osiągnąć przy użyciu standardu o większym stężeniu helu. Ze względu na niepewność pomiaru wynoszącą 17% przy użyciu powietrza z butli jako standardu postanowiono zamówić komercyjny standard o stężeniu 100 ppm helu w firmie Linde Gas.
Tak więc, w okresie od grudnia 2006 roku do końca roku 2007 kalibrację detektora wykonywano przy użyciu standardu helu w argonie, który został sporządzony przez firmę Linde Gas. Ostatecznie stężenie helu w standardzie wynosiło C_{ST} = 101 ppm ± 5 ppm.

Aby sprawdzić zakres liniowości odpowiedzi detektora TCD dla dużych mas helu, z zakresu od 10000 ng do 25000 ng, wykonano samodzielnie standard o stężeniu C_{ST} = 15385±399 ppm helu w argonie. Standard wykonano metodą rozcieńczania próbki w butli szklanej o objętości 2600 cm^3 wypełnionej argonem 6.0, do której wprowadzono 40 cm^3 czystego helu (Dodatek A).

5.1.2. Charakterystyka detektora TCD

W celu zbadania charakterystyki zastosowanego detektora cieplno-przewodnościowego TCD tj. zależności sygnału detektora w funkcji dozowanej masy helu, przeprowadzono jego kalibrację. W celu uzyskania krzywej kalibracji detektora TCD używając standardu C_{ST} = 101 ppm helu dozowano bezpośrednio różne objętości V_p

standardu: 0,25 cm^3, 0,5 cm^3, 1 cm^3, 2 cm^3, 3 cm^3, 5 cm^3 oraz 10 cm^3. Wymagane masy helu uzyskano przez zastosowanie odpowiednich objętości pętli dozujących. W efekcie otrzymano krzywą kalibracyjną przedstawiającą zależność powierzchni piku A_{ST} [mV·s] od dozowanej masy helu m [g]. Zależność tą przedstawia wzór:

$$A_{ST} = S_d \cdot m, \tag{18}$$

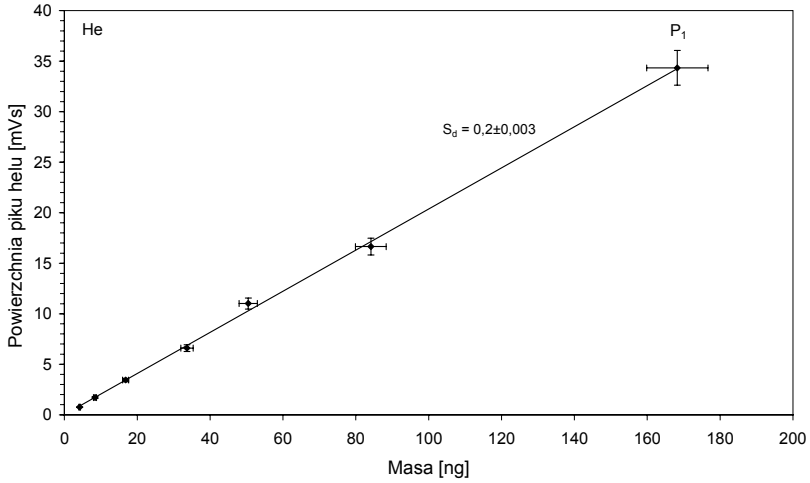
gdzie:

S_d –jest czułością detekcji detektora TCD, [mV·s/g].

Współczynnik S_d równania (18) może być wyznaczony metodą jednoparametrowej regresji liniowej wg wzoru:

$$S_d = \frac{\sum m_i A_i}{\sum m_i^2}. \tag{19}$$

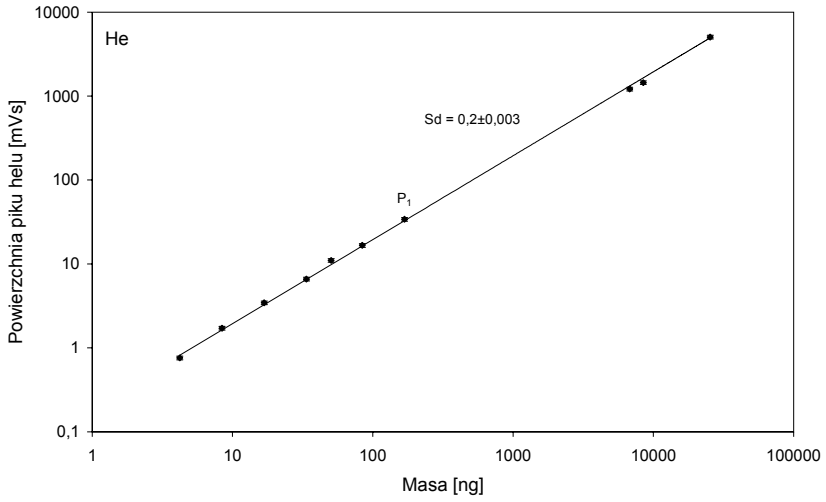
Uzyskana krzywa kalibracji dla zastosowanego detektora TCD jest pokazana na rysunku 9.



Rys. 9. Krzywa kalibracji detektora TCD dla małych stężeń helu w granicy mas od 4 ng do 200 ng. S_d- czułość detekcji dla He 0,2 mVs/ng He (1 ng = $560 \cdot 10^{-8} cm^3 STP$). P_1 – punkt pracy detektora dla „dozowań" bezpośrednich próbek ze standardu o stężeniu 101 ppm helu.
(Stan układu pomiarowego z roku 2006/2007 – tabela 6).

Korzystając z krzywej kalibracji detektora przy użyciu standardu C_{ST} =101 ppm helu skalibrowano stosowany wcześniej standard, którym było powietrze z butli używając wzoru (C.15) z Dodatku C do pracy. Na rysunkach C.2 oraz C.3 przedstawiono potrzebne do obliczenia tego stężenia dane. Na rysunku C.2 pokazano powierzchnie piku helu A_{ST} dla dozowanych bezpośrednio V_p = 10 cm^3 standardu C_{ST} =101 ppm helu, natomiast na rysunku C.3 pokazano powierzchnie piku helu A_{ST} dla dozowanych V_p = 10 cm^3 powietrza z butli. Uzyskane stężenie helu w powietrzu z butli wg wzoru (C.15) wynosiło C_{ST}=5,6ppm±0,4 ppm.

Kalibrację detektora TCD dla dużych stężeń przeprowadzono dozując standard (Dodatek A) C_{ST} =15385 ±399 ppm helu pętlami dozującymi V_p o objętości 3 cm^3, 5 cm^3 oraz 10 cm^3. Krzywą kalibracji otrzymaną dla mas helu z zakresu od 4 ng do 25000 ng przedstawiono na rysunku 10.



Rys. 10. Krzywa kalibracji detektora TCD w skali logarytmicznej dla dużych stężeń helu od 4 ng do 25000 ng. S_d- czułość detekcji dla He 0,2 mVs/ng He (1 ng = $560 \cdot 10^{-8} cm^3 STP$). P_1 – punkt pracy detektora dla „dozowań" bezpośrednich próbek ze standardu o stężeniu 101 ppm helu. (Stan układu pomiarowego z roku 2006/2007 – tabela 6).

Otrzymana odpowiedź detektora dla helu w zakresie dozowanych mas od 4 ng do 25000 ng jest liniowa. Można zatem stwierdzić, że detektor TCD nadaje się do ilościowego oznaczania stężenia helu w powietrzu i wodzie w szerokim zakresie stężeń.

W pomiarach stężenia helu w wodach zależy nam na jak najniższym poziomie wykrywalności detektora oraz możliwie najszerszym zakresie liniowym pracy detektora TCD. Te dwie wielkości można wyznaczyć znając charakterystyki masowe detektora dla helu (rys. 9 i 10). Graniczny poziom detekcji definiuje się jako masę lub stężenie analizowanego związku, która wywołuje sygnał detektora równy podwójnej amplitudzie szumów. Znając wartość podwójnej amplitudy szumów, możemy na podstawie charakterystyk oszacować poziom detekcji detektora TCD (rys. 9 i 10). Poziom wykrywalności zastosowanego detektora TCD wynosi 2,8 ng He. Stężenie helu w powietrzu wynosi 5,24 ppm, co przeliczając ze wzoru C.16 z Dodatku C odpowiada 0,86 ng/cm^3_{air} w temperaturze 20ºC. Natomiast stężenie w wodzie powierzchniowej w tej temperaturze wynosi 0,0085 ng/cm^3_{H2O} ($4{,}64 \cdot 10^{-8} cm^3 STP/g_{H2O}$).

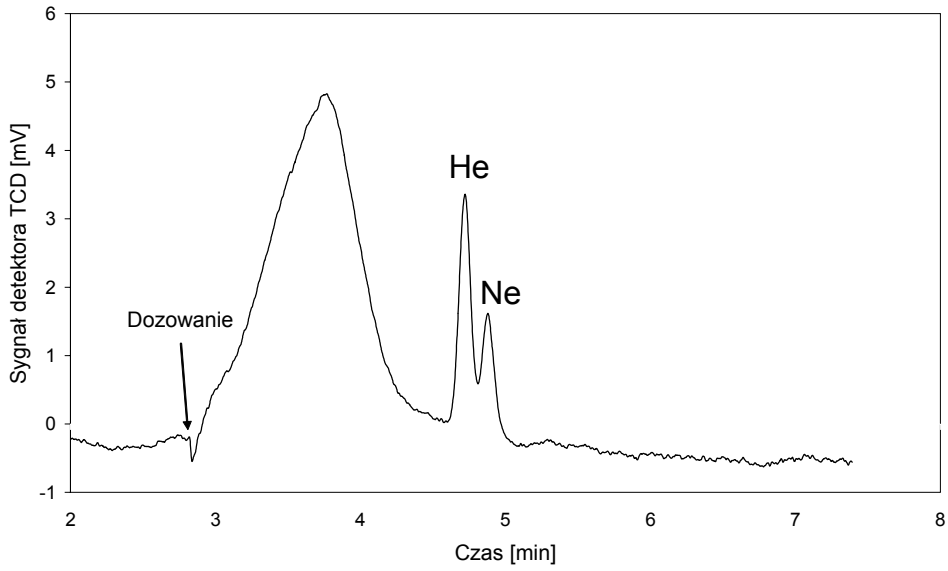
W wodzie podziemnej stężenie helu jest zazwyczaj zwiększone na skutek obecności „nadmiaru powietrza" lub rozpuszczania się w wodzie helu pochodzenia nieatmosferycznego

(rozdział 3). Niskie stężenie helu w wodzie oraz brak detektora o tak niskim poziomie wykrywalności dla helu powoduje, że pomiar stężenia helu w wodach podziemnych metodą chromatograficzną wymaga zastosowania odpowiedniego systemu wzbogacania próbki (rozdz. 5.7).

5.2. Dobór warunków pracy układu analitycznego

Podstawowym problemem w pomiarach stężenia helu w wodach metodą chromatograficzną jest trudność rozdzielenia pików helu i neonu. Czasy retencji na kolumnach wypełnionych sitem cząsteczkowym typu 5 A dla obu pierwiastków są zbliżone. Poniżej pokazano, jak problem rozdziału pików helu i neonu został rozwiązany.

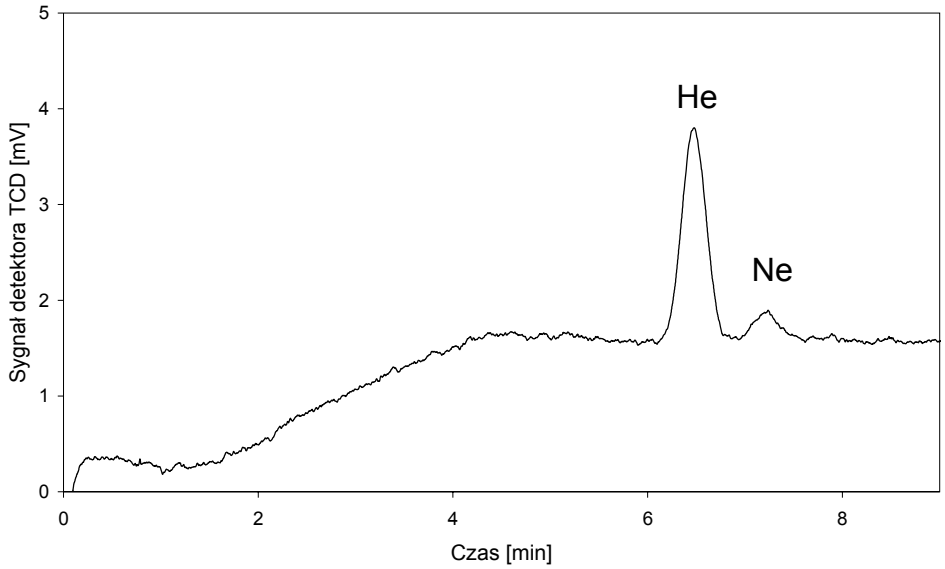
W roku 2004 analiza helu była dokonywana w układzie chromatograficznym wyposażonym w detektor cieplno-przewodnościowy TCD, kolumny wypełnione sitem cząsteczkowym typu 5A o długości K1-1,5m oraz K3-3m pracujących w temperaturze 0ºC. Gazem nośnym był argon 5.0. Układ ten nie dawał zadowalających wyników ze względu na brak całkowitego rozdzielenia pików helu i neonu co pokazano na rysunku 11.



Rys. 11. Przykład analizy próbki wody po wzbogaceniu w pułapce z węglem aktywnym. Stan układu pomiarowego z roku 2004 (tabela 6).

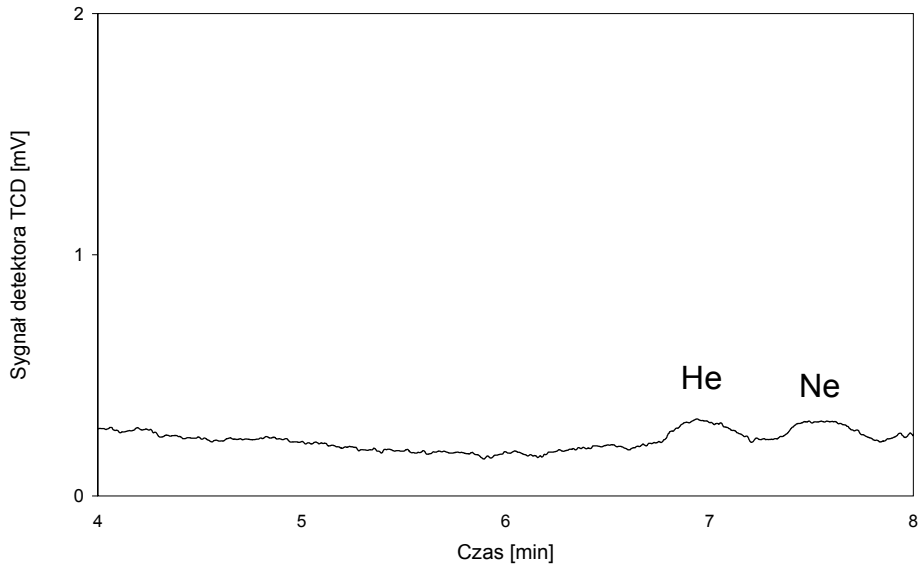
W roku 2005 próbowano rozwiązać problem rozdziału pików helu i neonu przez chłodzenie kolumn chromatograficznych chłodziarką imersyjną do temperatury -80ºC. Użyto dodatkowej kolumny K2 o długości 3m wypełnionej mieszanką sita cząsteczkowego typu 5A oraz węgla aktywnego w stosunku 50%/50%. Zastosowanie niskich temperatur kolumn oraz

dodatkowej kolumny K3 wypełnionej sitem 5A oraz węglem aktywnym pozwoliło na całkowite rozdzielenie pików helu i neonu co przedstawiono na rysunku 12. Jednak ze względu na trudności z utrzymaniem stałej temperatury kolumn, co wiązało się z dryftem linii zerowej i zwiększeniem się amplitudy szumów, postanowiono znaleźć inne rozwiązanie problemu rozdziału pików helu i neonu. W roku 2005 zamiast naczyń szklanych postanowiono używać do pobierania próbek wody pojemników stalowych (rys. 15 i 16).

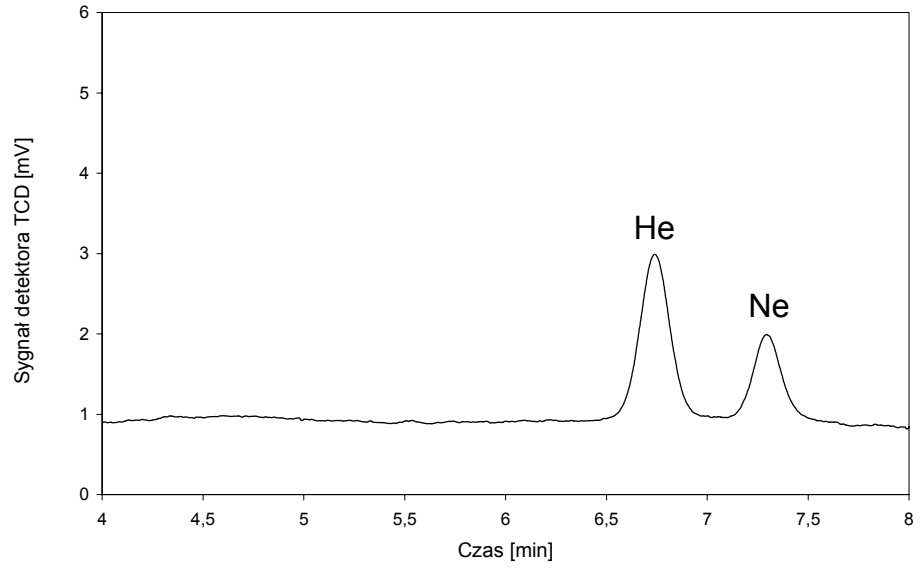


Rys. 12. Przykład analizy próbki 200 cm^3 powietrza zza okna po wzbogaceniu w pułapce z węglem aktywnym. Stan układu pomiarowego z roku 2005 (tabela 6).

W latach 2006/2007 postanowiono zastosować dłuższe kolumny K1, K2 wypełnione sitem cząsteczkowym typu 5A 1,5m oraz 7m oraz kolumnę K3 o długości 3m wypełnioną mieszanką sita cząsteczkowego typu 5A oraz węgla aktywnego w stosunku 50%/50%. Dało to możliwość rozdzielenia pików helu i neonu w temperaturze pokojowej oraz polepszenia granicy wykrywalności ze względu na mniejszą amplitudę szumów. Przykładowe rezultaty pomiaru stężenia helu w powietrzu z użyciem układu skonstruowanego w latach 2006/2007 pokazano na rysunkach 13 oraz 14. Na rysunku 13 przedstawiono chromatogram z analizy 10 cm^3 powietrza zza okna w systemie bez wzbogacania próbki, natomiast na rysunku 14 przedstawiono chromatogram z analizy 200 cm^3 powietrza z użyciem systemu wzbogacania próbki. Zastosowany system wzbogacania próbki opisano w rozdziale 5.7.



Rys. 13. Przykład analizy próbki 10 cm^3 powietrza w systemie „dozowania" bezpośredniego do układu chromatograficznego. Stan układu pomiarowego z roku 2006/2007 (tabela 6).



Rys. 14. Przykład analizy próbki 200 cm^3 powietrza po wzbogaceniu w pułapce z węglem aktywnym. Stan układu pomiarowego z roku 2006/2007 (tabela 6).

W tabeli 6 przedstawiono warunki pracy układu w trzech kolejnych etapach z lat 2004, 2005/2006 i 2006/2007.

Tabela 6. Warunki pracy układu analitycznego w latach 2004, 2005/2006, 2006/2007.

Rok	2004	2005/2006	2006/2007
Warunki pracy detektora	40 mA	100°C	100°C
Kolumny	Sito 5A, 80/100 mesh, 1,5m, 3m, 1/8”	Sito 5A, 80/100 mesh, 1,5m, 3m, 1/8” Sito 5A+węgiel aktywny, 3m, 1/8”	Sito 5A, 80/100 mesh, 1,5m, 7m, 1/8” Sito 5A+węgiel aktywny, 3m, 1/8”
Temperatura kolumn [°C]	0	-80 – 0	20
Warunki adsorpcji	-196°C / obniżone ciśnienie	-196°C / obniżone ciśnienie	-196°C / obniżone ciśnienie
Warunki desorpcji	150°C / obniżone ciśnienie	150°C;200°C / obniżone ciśnienie	200°C / obniżone ciśnienie
Warunki aktywacji kolumn	250 °C	250 °C	350 °C
Objętość naczynia pomiarowego/fazy nadpowierzchniowej	1180/100	2900/200	2900/200
Rodzaj naczynia pomiarowego	Pojemnik szklany	Pojemnik stalowy	Pojemnik stalowy
Gaz nośny	Argon 5.0	Argon 6.0	Argon 6.0
Czas retencji helu	2 min	6,5 min	6,7 min
Natężenie przepływu gazu nośnego [ml/min]	6	17	18
Standard helu	Powietrze atmosferyczne o stężeniu 5,24 ppm helu	Powietrze z butli o stężeniu 5,6 ppm helu ± 6,5%	standard sporządzony przez firmę Linde Gas o stężeniu 101 ppm helu ±5%
Podwójna amplituda szumów [mv]	0,16	0,17	0,04
Poziom wykrywalności detektora TCD	nie rozdzielone piki helu i neonu	0,4 ng/cm$^3_{air}$ (2,4 ppm) V_p = 10 cm^3	0,28 ng/cm$^3_{air}$ (1,7 ppm) V_p = 10 cm^3
Poziom wykrywalności metody pomiaru stężenia helu w wodzie	nie rozdzielone piki helu i neonu	0,002 ng/cm$^3_{H2O}$ dla V_G = 200 cm^3 κ = 0,60	0,0019 ng/cm$^3_{H2O}$ dla V_G = 200 cm^3 κ = 0,47
Całkowity czas analizy ilościowej jednej próbki wody [min]	60	110	120

5.3. Procedura pomiarowa

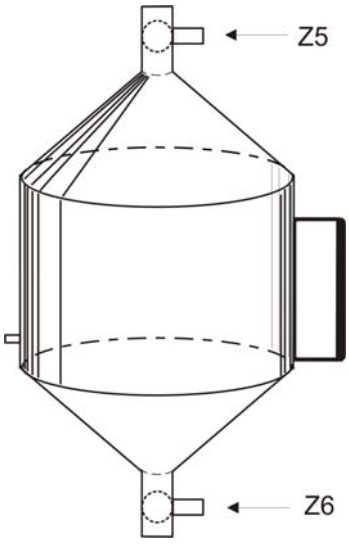
Oznaczanie stężenia helu w wodzie podziemnej opracowaną metodą chromatografii gazowej (GC) odbywa się w następujących etapach:

- pobranie próbki wody (z badanej studni, ujęcia) bez kontaktu z powietrzem z otoczenia i transport do laboratorium;
- wydzielenie gazów z próbki wody metodą fazy nadpowierzchniowej („head space”-HS);
- wzbogacenie kriogeniczne próbki gazowej;
- analiza próbki w układzie chromatograficznym z detektorem cieplno-przewodnościowym TCD;
- opracowanie wyników pomiarów.

5.4. Metoda bezkontaminacyjnego pobierania próbek wody podziemnej

5.4.1. Konstrukcja naczynia pomiarowego

Próbki wody pobierane są do naczyń o pojemności V_N = 2900 cm^3, skonstruowanych w sposób umożliwiający zastosowanie metody fazy nadpowierzchniowej ekstrakcji gazów z wody (Śliwka, Lasa, 2000). Naczynia wykonane są ze stali nierdzewnej, posiadają dwa wyloty zakończone zaworami kulowymi Z5, Z6 (rys. 15 i 16).



Rys. 15. Schemat pojemnika pomiarowego zastosowanego do pobierania próbek wody podziemnej

Rys. 16. Zdjęcie pojemnika pomiarowego zastosowanego do pobierania próbek wody podziemnej ustawionego na stojaku stalowym.

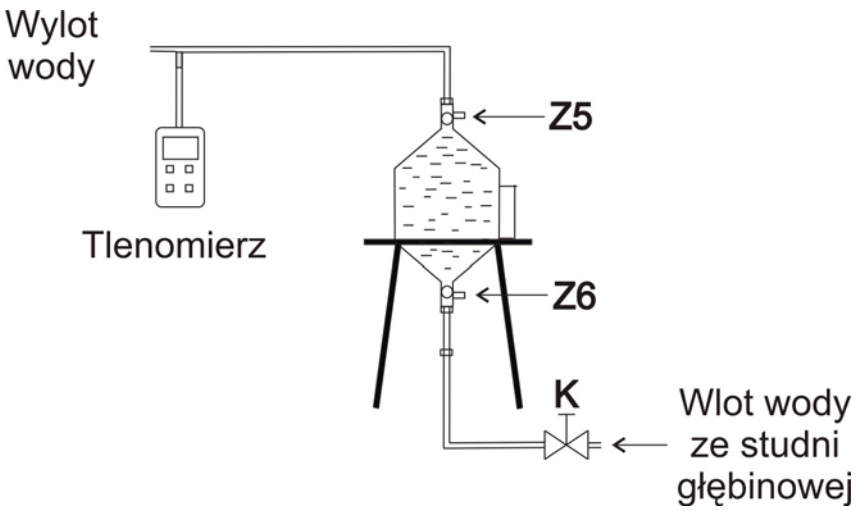
Stal nierdzewna jest materiałem dobrze izolującym pobraną próbkę od otoczenia i zapewnia zachowanie składu chemicznego pobieranych próbek wody. Próbki wody pobierane są w różnych warunkach atmosferycznych, następnie kilka do kilkunastu godzin transportowane do laboratorium, gdzie do czasu analizy przechowywane są w chłodziarce w temperaturze około 6°C. Wyniki badań stabilności stężenia helu w próbkach wody zawiera rozdział 6.1. Zastosowane stalowe pojemniki pozwalają na wygodne pobieranie, transportowanie oraz analizę pobranych próbek wody. Użyte zawory pozwalają na łatwe połączenie pojemnika z systemem rurek do pobierania wody ze studni głębinowych jak i ekstrakcji w laboratorium gazów z pobranej próbki. Schemat pojemnika pomiarowego jest przedstawiony na rysunku 15. Zdjęcie pojemnika pomiarowego przedstawia rysunek 16. W celu wygodnego pobierania wody używano stojaka metalowego o regulowanej wysokości do 1 m, który utrzymywał pojemnik w trakcie pobierania wody. Stojak taki o wysokości 30 cm widoczny jest na rysunku 16.

5.4.2. Metoda pobierania próbek wody powierzchniowej i podziemnej

Stalowe pojemniki pomiarowe o konstrukcji przedstawionej wyżej, były wykorzystywane do pobierania próbek wody powierzchniowej oraz podziemnej. Wodą powierzchniową była woda z naturalnego zbiornika w Kryspinowie lub woda wodociągowa trzymana w plastikowych naczyniach, które charakteryzowały się dużą powierzchnią wymiany gazowej pomiędzy wodą a atmosferą. Woda w tych naczyniach była pozostawiana w laboratorium około 48 godzin w celu ustalenia się stanu równowagi termodynamicznej z atmosferą. Przygotowanie stalowych pojemników pomiarowych do pobierania próbek wody polegało na wcześniejszym przepłukaniu ich czystym argonem (strumieniem o przepływie 10s/10cm^3) przez ok. 24 godziny, nie zawierającym helu. Procedura ta była konieczna w celu wyeliminowania możliwości kontaminacji wody powietrzem, co spowodowałoby zwiększenie stężenia helu w analizowanej próbce wody. Po przepłukaniu pojemnik był zamykany przez zamknięcie zaworów Z5 oraz Z6. W praktyce, płukano kilka pojemników stalowych połączonych szeregowo za pomocą dwójników ½ ″.

Pobieranie wody z plastikowych naczyń w laboratorium odbywało się metodą grawitacyjną, natomiast woda powierzchniowa ze zbiorników naturalnych była najpierw pobierana do naczynia plastikowego o pojemności 10 litrów, a następnie grawitacyjnie przelewana do stalowych pojemników pomiarowych.

Próbki wody podziemnej były pobierane ze studni głębinowych zaopatrzonych w agregat pompowy oraz zawór wodny o średnicy równej najczęściej ½″. Spotykano również ujęcia wody zaopatrzone w zawory o średnicy ¾″ oraz 1″. Oprócz studni wyposażonych w agregat pompowy pobierano wodę ze studni artezyjskich. Pobieranie próbek wody podziemnej odbywało się za pomocą specjalnego systemu do pobierania przedstawionego na rysunku 17. Składa się on z rurek miedzianych (lub plastikowych), kraniku K odcinającego dopływ wody do naczynia pomiarowego, rurki tygonowej, tlenomierza, szeregu złączek oraz stojaka na butlę. Łatwe podłączenie butli pomiarowej z systemem rurek umożliwiło zastosowanie zaworów kulowych Z5 i Z6 w butli.



Rys. 17. Schemat układu do pobierania wody podziemnej (opis w tekście) (Pusz i in., 2007).

Pobieranie próbek wody odbywało się w kilku etapach. Pierwszym z nich było podłączenie rurek miedzianych (lub plastikowych) połączonych z kranikiem do zaworu wodnego. Tak połączoną rurkę z kranikiem płukano przez około 10 minut. Następnie zamykano kranik K, który odcinał dopływ wody i podłączano go do butli. Dalej, gdy butla była połączona z systemem pobierczym otwierano odpowiednio kranik K, zawór Z6, a następnie zawór Z5. Wypływ wody odbywał się przez rurkę tygonową. Na końcu rurki tygonowej podłączany był tlenomierz z termometrem, z którego odczytywano stężenie tlenu w wodzie w celu sprawdzania szczelności układu oraz temperaturę wody. Duże stężenie tlenu w wodzie świadczyło o nieszczelnym układzie pobierania bądź nieszczelnościach w trakcie pompowania. Pobieranie wody przerywano wtedy, gdy zmierzone stężenie helu w takiej próbce wody byłoby powiększone o nadmiar powietrza dostający się w trakcie pobierania. W trakcie pobierania wody naczynie pomiarowe było przepłukiwane wodą o objętości dziesięciokrotnie większej od objętości naczynia. W celu sprawdzenia, czy w butli podczas pobierania nie powstała banieczka powietrza, zamykano i otwierano kilka razy zawory Z5 i Z6. Po napełnieniu naczynia pomiarowego wodą zamykano zawór Z5, a następnie Z6 i odłączano butlę od układu pobierania wody podziemnej.

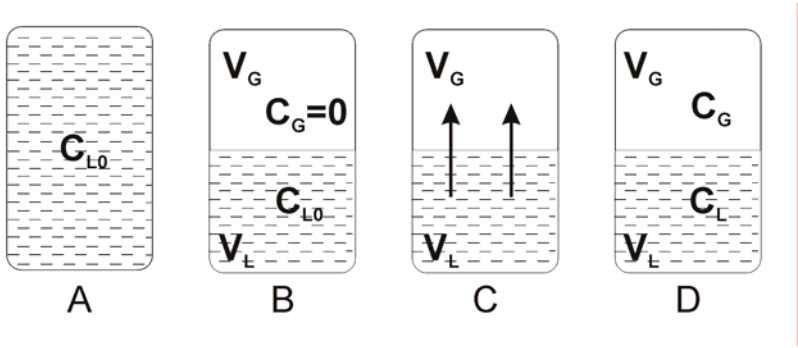
5.5. Opis metody ekstrakcji gazów z próbek wody podziemnej

Analiza gazów rozpuszczonych w wodzie zarówno metodami spektrometrii masowej jak i chromatografii gazowej wymaga ekstrakcji rozpuszczonych w wodzie gazów.

W chromatografii gazowej ekstrakcję gazów przeprowadza się najczęściej metodą fazy nadpowierzchniowej (Head-Space) (Drozd, Novak, 1979; Śliwka, Lasa, 2000, Śliwka i in., 2004). Można wyróżnić dwie jej odmiany: statyczną i dynamiczną. W dynamicznej metodzie fazy nadpowierzchniowej, ekstrakcje gazów z wody przeprowadza się poprzez przepuszczanie przez naczynie pomiarowe strumienia wysokiej czystości gazu. Gaz ten stopniowo wypłukuje rozpuszczone w wodzie gazy i gromadzi je w pułapce kriogenicznej.

5.5.1. Statyczna metoda fazy nadpowierzchniowej.

W Zakładzie Fizykochemii Ekosystemów IFJ PAN, do wyznaczania stężenia badanych substancji w wodzie, od wielu lat rozwijana jest statyczna metoda fazy nadpowierzchniowej (Śliwka i in., 1983; Śliwka i in., 2000; Mochalski, 2003). Statyczna metoda fazy nadpowierzchniowej polega na analizie gazu z przestrzeni nad badaną próbką cieczy, po uprzednim doprowadzeniu układu ciecz-gaz do stanu równowagi termodynamicznej. Matematyczny opis statycznej metody fazy nadpowierzchniowej został przedstawiony w Dodatku B. Schemat postępowania w ekstrakcji gazów metodą fazy nadpowierzchniowej możemy podzielić na kilka etapów (rys. 18).



Rys. 18. Schemat ekstrakcji gazów z wody statyczną metodą fazy nadpowierzchniowej (wg Mochalskiego, 2003).

W pierwszym etapie do naczynia szczelnie wypełnionego próbką wody (rys. 18 stan A) wprowadza się wysokiej czystości gaz tworząc nad powierzchnią cieczy o objętości V_L fazę gazową o objętości V_G (rys. 18 stan B). Pomiędzy fazą ciekłą a gazową dochodzi do intensywnej wymiany gazowej (rys. 18 stan C) prowadzącej do wytworzenia stanu równowagi termodynamicznej. Proces ustalania się stanu równowagi pomiędzy fazą gazową i ciekłą trwa ok. 24 h (US Geological Survey). Proces ten można przyśpieszyć zwiększając powierzchnie tej wymiany np. poprzez wstrząsanie naczynia pomiarowego. Po uzyskaniu

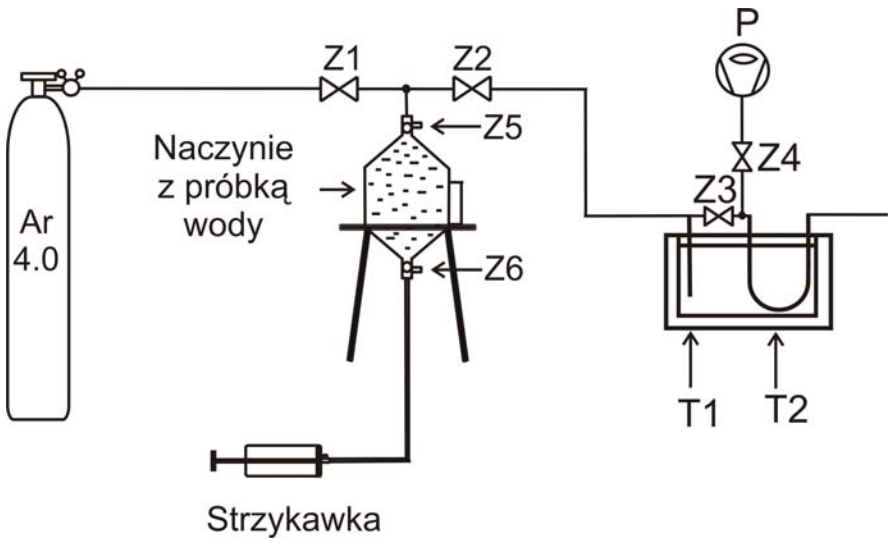
stanu równowagi dokonuje się chromatograficznej analizy gazu z przestrzeni nad próbką cieczy (rys. 18 stan D). Oznaczając początkowe stężenie helu w fazie ciekłej jako C_{L0} [g/cm$^3_{H2O}$], a końcowe stężenie helu w fazie gazowej i ciekłej odpowiednio jako C_G [g/cm^3] i C_L [g/cm$^3_{H2O}$], stężenie C_{L0} helu w próbce wody można wyznaczyć ze wzoru (Dodatek B)

$$C_{L0} = C_G \cdot (K_{LG} + r), \tag{20}$$

gdzie: r - stosunek objętości V_G fazy gazowej do objętości V_L fazy ciekłej,
K_{LG} - współczynnik podziału substancji pomiędzy fazę gazową i ciekłą.

5.6. Opis procedury wydzielania helu z próbki wody

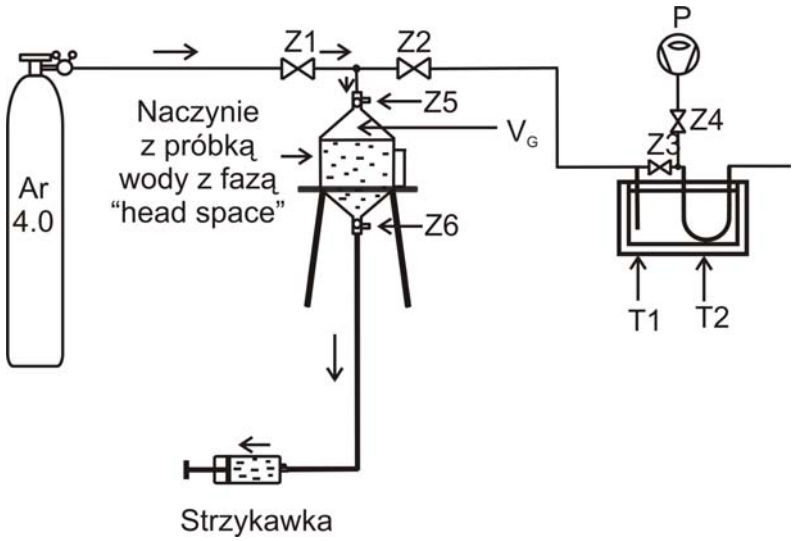
Procedura wydzielania helu z próbki wody obejmuje kilka etapów. Pierwszym z nich jest podłączenie pojemnika z wodą do systemu pomiarowego i wytworzenie fazy nadpowierzniowej. Następnym etapem jest ustalenie stanu równowagi termodynamicznej w naczyniu na granicy woda - faza gazowa. Schemat postępowania w wytwarzaniu fazy nadpowierzchniowej w pobranych próbkach wody w laboratorium przedstawiono na rysunkach 19 i 20.



Rys. 19. Schemat podłączenia pojemnika z próbką wody do układu pomiarowego.

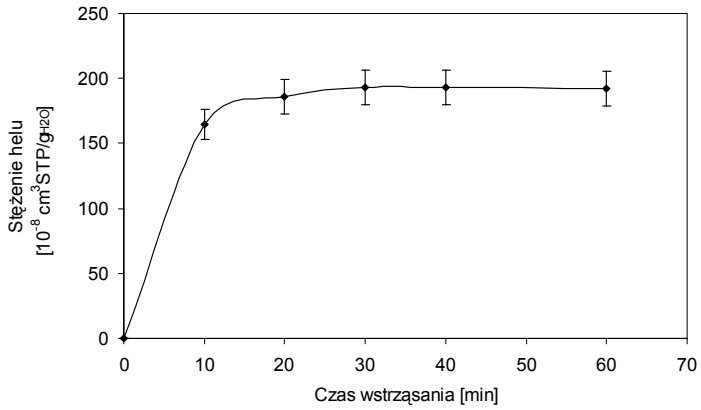
Po podłączeniu pojemnika z badaną próbką wody do systemu pomiarowego (rys. 19) w celu ekstrakcji helu z wody wykonywano kilka czynności. Pierwszą z nich było wprowadzenie gazu do wypełnionego wodą pojemnika pomiarowego (rys 20). Gaz do wytworzenia fazy

nadpowierzchniowej musi być tak dobrany, aby nie zawierał helu oraz był łatwo adsorbowany w pułapce, ze względu na to, że był głównym składnikiem analizowanej próbki gazowej. Podczas badań używano argonu 4.0. Przed analizą próbki wody przeprowadzano analizę samego argonu 4.0, który był wzbogacany w systemie wzbogacania próbki i sprawdzany na zawartość helu. Po serii pomiarów stwierdzono, że może być używany do zastosowanej metody „head-space". Gaz doprowadzony pod ciśnieniem do zaworu Z5 (rys. 20) wypychał wodę z pojemnika przez dren plastikowy do strzykawki S. Objętość V_G = 200 cm^3 fazy nadpowierzchniowej została wyznaczona (na podstawie matematycznej optymalizacji) metodą opisaną w Dodatku B.2.



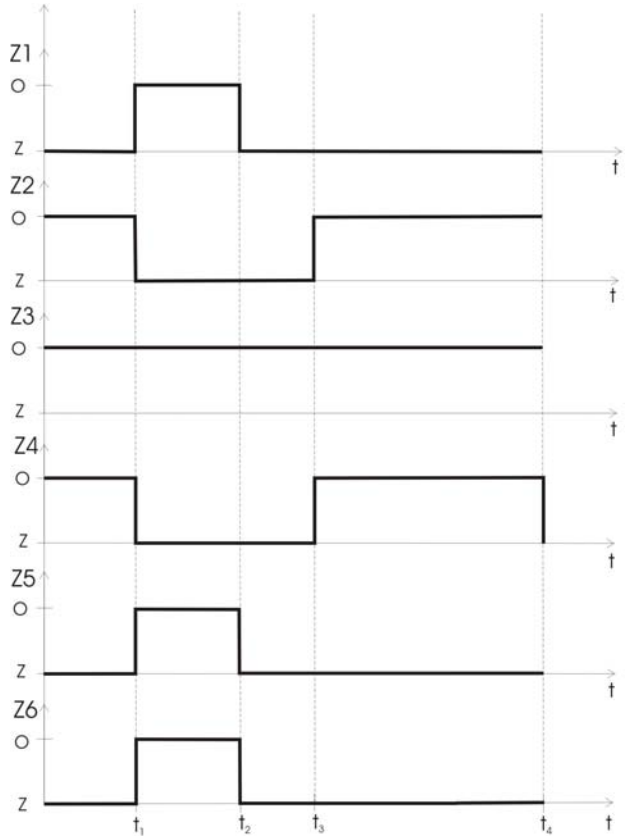
Rys. 20. Schemat wytwarzania objętości fazy nadpowierzchniowej V_G = 200 cm^3 w pojemniku pomiarowym.

W celu przyspieszenia ustalenia się równowagi termodynamicznej pomiędzy gazem a cieczą pojemnik z wytworzoną fazą „head space" był odłączany od układu pomiarowego i wstrząsany na wstrząsarce przez t_3 = 30 min. Czas wytrząsania t_3 został dobrany doświadczalnie. W celu dobrania odpowiedniego czasu wytrząsania naczynia pomiarowego z próbką wody z wytworzoną fazą nadpowierzchniową (tak aby ustalił się stan równowagi termodynamicznej między fazą ciekłą i gazową), wykonano pomiary stężenia helu dla wody z Placu Inwalidów dla różnych czasów wstrząsania. Wyniki tych analiz przedstawiono na rysunku 21.



Rys. 21. Zależność stężenia helu w próbce wody od czasu wstrząsania t_3 próbki.

W wykonywanych pomiarach zdecydowano się wstrząsać próbkę wody z wytworzoną fazą nadpowierzchniową przez t_3 =30 minut. Następnie ponownie pojemnik podłączano do układu pomiarowego i analizowano próbkę gazową zawierającą między innymi wyekstrahowany hel z wody. Na rysunku 22 pokazano schemat czasowy położenia zaworów Z1-Z6 podczas procedury wytwarzania fazy nadpowierzchniowej, a w tabeli 7 pokazano opis czasowy położenia zaworów Z1-Z6 podczas wytwarzania fazy nadpowierzchniowej.



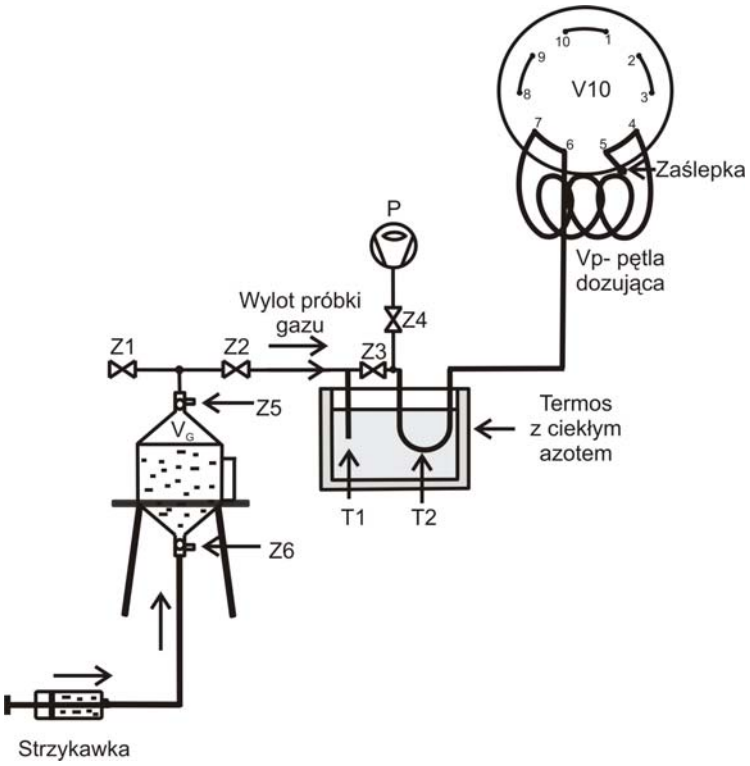
Rys. 22. Schemat czasowy położenia zaworów Z1-Z6 podczas wytwarzania fazy nadpowierzchniowej (rys. 19, 20). o –stan zaworu otwarty, z –stan zaworu zamknięty.

Tabela 7. Opis czasowy położenia zaworów Z1-Z6 oraz V10 podczas wytwarzania próbki gazowej fazy nadpowierzchniowej.

Czas	Numer otwartego zaworu	Opis wykonywanych czynności
t_1 = 10 min	Z2, Z3, Z4	odpompowywanie połączeń, przygotowanie układu do wytworzenia fazy nadpowierzchniowej
t_2 = 1 min	Z1, Z3, Z5, Z6,	wytworzenie fazy nadpowierzchniowej
t_3 = 30 min	Z3	odłączenie naczynia pomiarowego z wytworzoną fazą nadpowierzchniową i wstrząsanie go na wstrząsarce
t_4 = 20 min	Z2, Z3, Z4	odpompowywanie połączeń, pułapek T1 i T2 oraz pętli dozującej V_p

5.7 Opis procedury wzbogacania helu z próbki gazowej

Jak było wspomniane w rozdziale 5.1.2 do analizy stężenia helu w wodzie było konieczne zastosowanie metody wzbogacania próbki gazowej, otrzymanej metodą fazy nadpowierzchniowej (head-space). Powodem tego jest brak odpowiedniego detektora do detekcji helu z poziomem wykrywalności odpowiadającym stężeniu helu w wodzie. Poziom wykrywalności zastosowanego detektora cieplno-przewodnościowego (TCD) wynosi 2,8 ng He, a stężenie helu w wodzie powierzchniowej równe jest 0,0085 ng/cm^3 (4,64 cm^{3}STP/g_{H2O}), w wodach podziemnych natomiast wzrasta i zależy od wieku wody. Istnieje wiele metod wzbogacania próbek gazowych. W pracy wybrano kriogeniczną metodę wzbogacania helu z użyciem m = 0,4 g węgla aktywnego, umieszczonego w temperaturze ciekłego azotu i będącego pod obniżonym ciśnieniem (rozdział 5.7.2). Schemat układu wzbogacającego próbkę gazową fazy nadpowierzchniowej V_G, wytworzonej w pojemniku pomiarowym przedstawia rysunek 23.

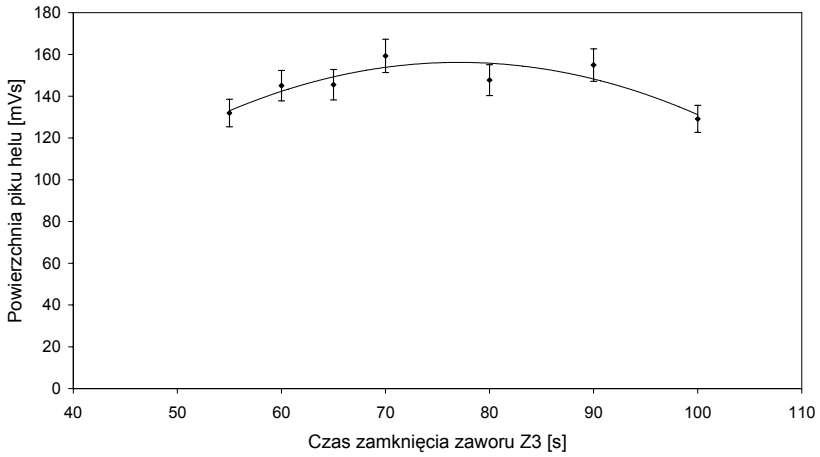


Rys. 23. Schemat układu wzbogacającego próbkę gazową fazy nadpowierzchniowej V_G.

Pojemnik stalowy z próbką wody i wytworzoną fazą nadpowierzchniową, po ustaleniu się stanu równowagi termodynamicznej, zostaje podłączony do układu wzbogającego (rys. 23). W tym momencie zostają otwarte zawory Z2 i Z3 i po włączeniu pompy próżniowej P otwierany jest również zawór Z4. Zawór V10 ustawiono na położenie „back-flush". Cały układ od pętli dozującej V_p do zaworu Z5 zostaje odpompowany do ciśnienia o wartości kilku Pascali. W tym czasie suszka i pułapka są umieszczane na 30 minut w piecyku w temperaturze 200ºC w celu aktywacji adsorbentu. Prawidłowe działanie systemu wzbogacania próbki wymaga wysokiej szczelności połączeń. W przypadku rozszczelnienia układu próbka gazowa może ulec kontaminacji powietrzem, co spowodowałoby zwiększenie stężenia helu. Po odpompowaniu układu i aktywacji węgla aktywnego, zawór Z4 był zamykany, a pompa próżniowa wyłączana. Następnie pułapkę T2 z adsorbentem oraz suszkę T1 umieszcza się w termosie z ciekłym azotem. W tym stanie układ pozostaje około 5 minut w celu adsorpcji gazów, które pozostać mogły w systemie wzbogacającym. Po upływie 5 minut otwarty zostaje najpierw zawór Z6, a potem zawór Z5 i gaz z fazy nadpowierzchniowej V_G z pojemnika zostaje wprowadzony do układu wzbogacającego. Próbka gazowa najpierw przechodzi przez suszkę T1 zbudowaną z rurki stalowej o średnicy ¼", gdzie usuwana jest para wodna, CO_2 i inne gazowe substancje, które kondensują w temperaturze ciekłego azotu, a mogą być obecne w wodzie (np. H_2S). Osuszona próbka poprzez zawór Z3 przechodzi do

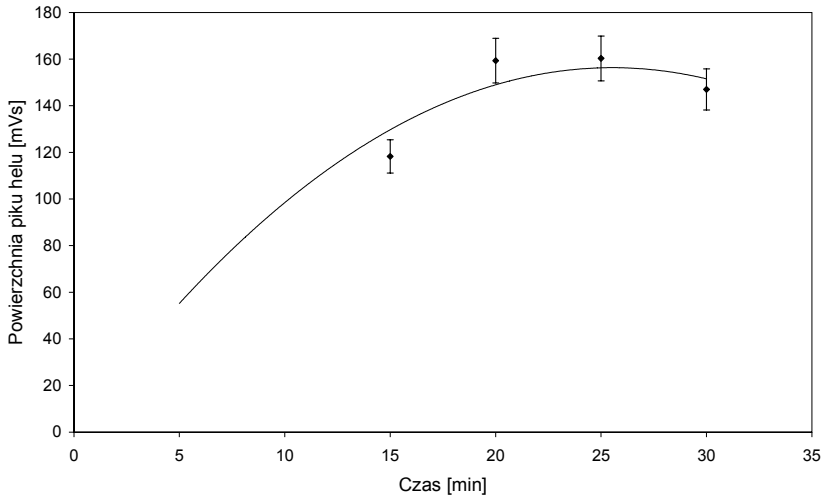
pułapki T2, gdzie następuje właściwe wzbogacenie próbki. Wzbogacenie to polega na adsorpcji w temperaturze ciekłego azotu głównie tlenu i azotu. Słabo ulegające adsorpcji gazy jak hel i neon początkowo są również adsorbowane, jednak stopniowo wypierane są przez dobrze ulegające adsorpcji gazy i gromadzą się w przestrzeni nad pułapką. Ciągłą adsorpcję gazów w pułapce podtrzymuje duży gradient ciśnień pomiędzy pułapką T2 a próbką gazową V_G, co pozwala na „zassanie" próbki gazowej do pułapki. Hel i neon nie adsorbują się w temperaturze ciekłego azotu i pozostają nad adsorbentem. Po czasie t_7 = 70 sekund zamykano zawór Z3 i w tym stanie układ pozostawał przez czas t_8 = 19 minut do ustalenia się równowagi termodynamicznej procesu adsorpcji. Po czasie ustalania się równowagi termodynamicznej procesu adsorpcji próbka gazowa, która wypełniała pętlę dozującą V_p była dozowana przez przekręcenie zaworu *V10* na stan „dozowanie" i wykonywano analizę jak opisano w rozdziale 5.8.

Czas t_7 zamknięcia zaworu Z3 był dobierany eksperymentalnie (tabela 12, str. 57). Dozowano 200 cm^3 standardu o stężeniu C_{ST} =101 ppm helu dla różnych czasów zamknięcia zaworu Z3. Wyniki tych analiz przedstawiono na rysunku 24.



Rys. 24. Zależność powierzchni piku helu A_p dla standardu C_{ST} =101 ppm helu od czasu t_7 zamknięcia zaworu Z3 (rys. 23).

Czas t_8 wzbogacania próbki gazowej też dobrano doświadczalnie (tabela 12, str. 53). Aby dobrać optymalny czas wzbogacania próbki gazowej, wykonano pomiary standardu C_{ST} =101 ppm He w argonie dla różnych czasów wzbogacania. Dozowano V_S = 200 cm^3 standardu helu wzbogacając próbkę przez 15, 20, 25 oraz 30 minut. Wyniki tych pomiarów przedstawiono na rysunku 25. Wybrano czas t_8 wzbogacania, dla którego otrzymana powierzchnia piku helu była największa. Proces wzbogacania próbki gazowej postanowiono wykonywać przez 20 minut (tabela 12, str. 53).



Rys. 25. Zależność powierzchni piku helu A_p dla standardu C_{ST} =101 ppm helu od czasu t_8 wzbogacania próbki gazowej.

5.7.1. Wyznaczanie względnego współczynnika κ wzbogacania helu

Proces wzbogacania helu w próbce gazowej można opisać względnym współczynnikiem κ będącym ilorazem współczynnika wzbogacania $w = A_p/A_{ST}$ tj. stosunku pola powierzchni pików standardu dla dozowania ze wzbogacaniem próbki i dozowania bezpośredniego oraz maksymalnego teoretycznego współczynnika wzbogacania $w_{max} = V_S/V_p$. Względny współczynnik wzbogacania κ zdefiniowano następująco

$$\kappa \overset{def}{=} \frac{w}{w_{\max}} = \frac{A_p}{A_{ST}} \cdot \frac{V_p}{V_S}, \tag{21}$$

gdzie:

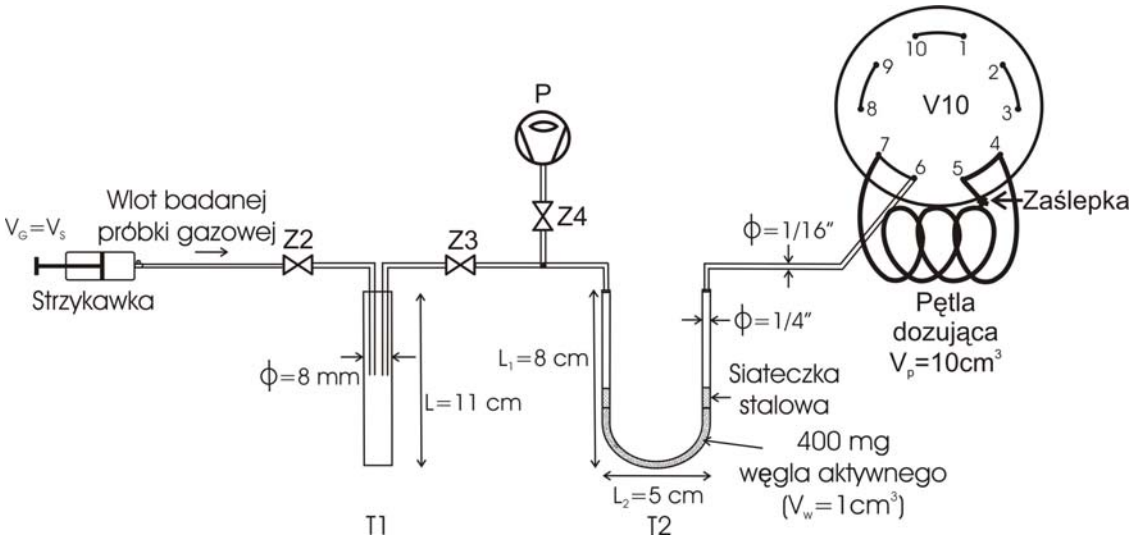
A_p – powierzchnia piku helu dla standardu dozowanego ze wzbogacaniem próbki o objętości V_S [mV·s],

A_{ST} – powierzchnia piku helu dla standardu dozowanego bez wzbogacania próbki pętlą dozującą V_p [mV·s],

V_p – objętość pętli dozującej [cm^3], w pracy używano pętli dozującej o objętości V_p = 3 cm^3 lub 10 cm^3,

V_S – objętość próbki gazowej [cm^3], w pracy wybrano V_S = 200 cm^3 (Dodatek B.2).

Układ wzbogacający składa się z suszki T1, pułapki T2, zaworów Z2, Z3 i Z4, rotacyjnej pompy próżniowej P oraz pętli dozującej o objętości V_p i termosu z ciekłym azotem oraz piecyka. Szczegółowy schemat układu wzbogacania próbki gazowej V_S z rys. 23 str. 40 przedstawia rysunek 26.

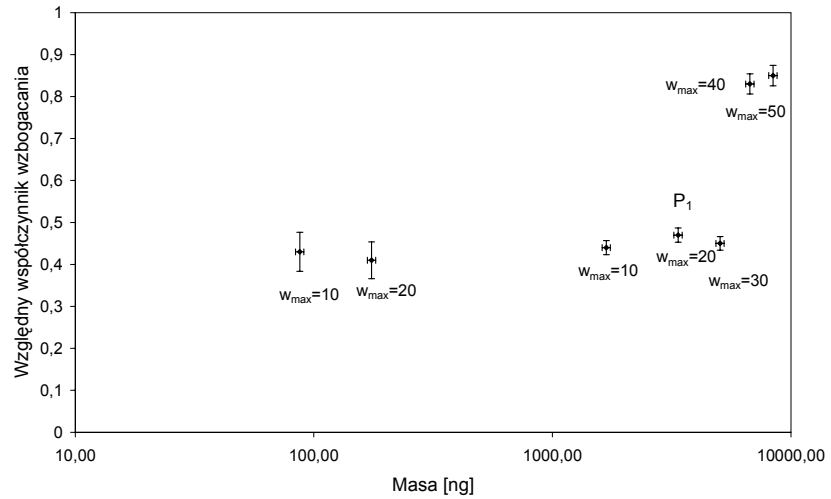


Rys. 26. Schemat układu wzbogacającego próbkę gazową V_S.

Suszka T1 o objętości V_{T1}= 5,5 cm^3 ma za zadanie usunięcie pary wodnej z próbki, a pułapka T2 o objętości V_{T2} = 3,5 cm^3, w kształcie litery U, służy do właściwego wzbogacania próbki i jest wypełniona adsorbentem. Adsorbent, który zastosowano w tej metodzie, to węgiel aktywny 35-50 mesh firmy Merck o objętości V_w = 1 cm^3. Zawór Z3 oddziela suszkę T1 od pułapki T2 i pętli dozującej, natomiast zawór Z4 oddziela pompę próżniową P od układu wzbogacającego. W trakcie analizy gniazdo nr 5 zaworu dziesięciodrożnego V10 jest zaślepione. W celu wyznaczenia względnego współczynnika wzbogacania κ próbki gazowej, zawierającej hel dla mas helu z zakresu od 100 ng do 5000 ng, badano w grudniu 2006 r. system wzbogacania, dozując jako standard powietrze z butli o stężeniu C_{ST} = 5,6 ppm helu dla dwóch objętości V_S próbek gazowych 100 cm^3 i 200 cm^3 oraz standard o stężeniu C_{ST} =101 ppm (16,8 ng/cm^3) helu dla pięciu objętości V_S próbek 100 cm^3, 200 cm^3, 300 cm^3, 400 cm^3, 500 cm^3 standardu. Metodą bezpośrednią bez wzbogacania próbki dozowano obydwa standardy pętlą V_p = 10 cm^3. Względny współczynnik wzbogacania próbki wyliczano ze wzoru (21). Otrzymane wyniki odpowiednio zawiera tabela 8 oraz rysunek 27.

Tabela 8. Względny współczynnik wzbogacania próbki κ dla dozowanych mas standardu helu w zakresie od 200 ng do 8500 ng, V_p= 10 cm^3.

V_S [cm^3]	Masa helu [ng]	A_{ST} [mV·s]	A_p [mV·s]	V_x [cm^3]	V_{ads} [cm^3]	σ V_{ads} [cm^3]	κ
100	87,30	2	8,5	12	9,5	0,9	0,43
200	174,59	2	16,5	12,6	10,1	0,9	0,41
100	1682,63	34	156	13,3	10,8	1	0,44
200	**3365,27**	**34**	**317**	**12,8**	**10,3**	**1**	**0,47**
300	5047,90	34	457	13,5	11	1	0,45
400	6730,53	34	1130	3,0	0,5	0,2	0,83
500	8413,17	34	1446	2,8	0,3	0,2	0,85

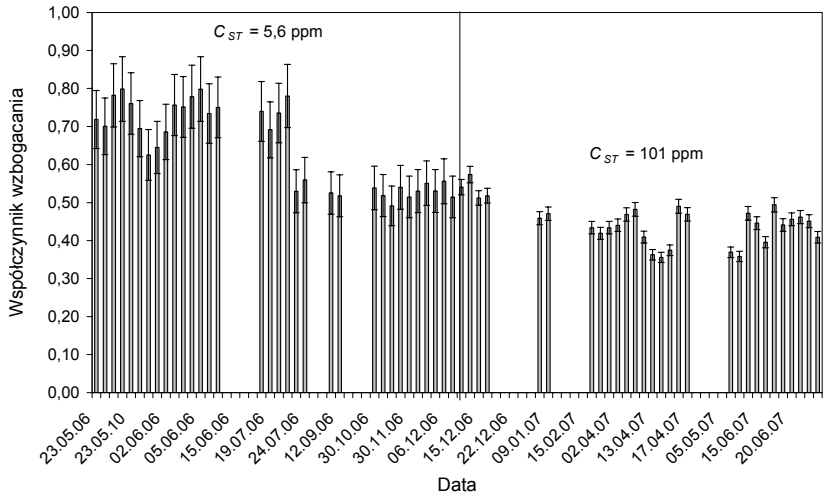


Rys. 27. Względny współczynnik wzbogacania próbki dla dozowanych mas helu od 100 ng do 8500 ng. P_1 – punkt pracy detektora dla „dozowań" w systemie wzbogacania próbek ze standardu o stężeniu 101 ppm helu.

Z tabeli 8 widać, że największy względny współczynnik wzbogacania uzyskano dla próbek gazowych o dozowanej objętości V_G wynoszącej 400 cm^3 lub 500 cm^3. Nagły skok wartości względnego współczynnika wzbogacania dla tak dużych objętości próbek może być związany z możliwościami adsorpcyjnymi użytego węgla aktywnego opisanych w rozdziale 5.7.2.

Dla dozowanych objętości próbek gazowych mniejszych niż możliwości adsorpcyjne węgla aktywnego, gazy słabo ulegające adsorpcji również zostają zaadsorbowane w pułapce (V_{ads} ze wzoru (23)). Dlatego występuje słabszy sygnał dla helu dla dozowanych objętości próbek standardu helu o stężeniu 101 ppm, a to wiąże się z mniejszym względnym współczynnikiem wzbogacania (wzór (21)) dla tych objętości (100 cm^3, 200 cm^3, 300 cm^3). Gdy objętość wprowadzonej próbki standardu zwiększamy, to gazy dobrze ulegające adsorpcji stopniowo wypierają hel z centrów aktywnych węgla aktywnego (wg Mochalskiego, 2003).

Przed każdą serią pomiarów układ pomiarowy był kalibrowany standardem helu. Od maja do grudnia 2006r. układ kalibrowano powietrzem z butli o stężeniu 5,6 ppm, natomiast od grudnia 2006r. do sierpnia 2007r. układ kalibrowano standardem sporządzonym na zamówienie IFJ PAN przez firmę Linde Gas o stężeniu helu C_{ST} = 101 ppm. Każdorazowo obliczano względny współczynnik wzbogacania próbki gazowej oraz objętość V_x w czasie przeprowadzania pomiarów. Na rysunku 28 przedstawiono wyniki obliczeń względnego współczynnika wzbogacania κ dla V_S = 200 cm^3 standardu C_{ST} = 5,6 ppm helu oraz C_{ST} = 101 ppm helu uzyskane w latach 2006/2007.



Rys. 28. Względny współczynnik wzbogacana próbki gazowej dla dozowanych $V_S = 200$ cm^3 standardu $C_{ST} = 5{,}6$ ppm helu oraz $C_{ST} = 101$ ppm helu uzyskany w latach 2006/2007.

W czasie od maja do grudnia 2006r. jako standardu używano powietrze z butli, stąd niepewność pomiarów uzyskana w tym okresie czasu była około dwa razy większa niż niepewność pomiarów wykonywanych w czasie, gdy jako standard używano standard o stężeniu 101 ppm helu sporządzony przez firmę Linde Gas. Po otrzymaniu standardu 101 ppm helu skalibrowano powietrze z butli i wszystkie wyniki uzyskane przed grudniem 2006r. przeliczono wg tej kalibracji, co pozwoliło na zmniejszenie błędu pomiarów.

Wartość względnego współczynnika wzbogacania próbki κ wykazywała tendencje malejącą w latach 2006/2007 co widać na rysunku 28. Mogło to być wynikiem takiego zaaktywowania węgla aktywnego (przez podniesienie temperatury aktywacji do 200°C), które powodowało wzrost objętości adsorpcyjnej V_{ads} helu, a tym samym powodując wzrost objętości V_x gazu pozostającego w układzie wzbogacającym (wzór 23) co widać na rysunku C.2 w Dodatku C. W celu zwiększenia względnego współczynnika wzbogacenia wymieniono węgiel aktywny w kwietniu i w maju 2007 r. Jak widać z rysunku C.2 wymiana węgla aktywnego polepszyła działanie układu wzbogacania. Jednak około miesięczna praca układu spowodowała z powrotem spadek względnego współczynnika wzbogacania. To doświadczenie również wskazuje na to, że aktywacja węgla aktywnego powinna być dokonywana w niższych temperaturach (około 150°C).

5.7.2. Opis zjawisk fizycznych w układzie wzbogacania próbki

Węgiel aktywny, zastosowany w metodzie wzbogacania próbki, charakteryzuje się bardzo dużą powierzchnią w przeliczeniu na jednostkę masy (500 - 2500 m²/g), dzięki czemu jest doskonałym adsorbentem wielu związków chemicznych. Wielka powierzchnia właściwa węgla aktywnego jest wynikiem istnienia wewnętrznej struktury porowatej odziedziczonej w dużym stopniu po wyjściowym materiale organicznym, a rozwiniętej w procesie wygrzewania w wysokiej temperaturze przy ograniczonym dostępie powietrza. Większość porów to silnie adsorbujące mikropory oraz pełniące głównie rolę kanałów transportowych mezopory.

W tabeli 9 przedstawiono objętości gazów adsorbowanych przez węgiel aktywny w temperaturze ciekłego powietrza (T=80K) (Szczeniowski, 1964). W tabeli 10 pokazano skład oraz temperatury wrzenia podstawowych składników powietrza (Zimniak i in., 2003). Gazy o niższej temperaturze wrzenia niż temperatura, w której przeprowadza się proces adsorpcji, zostają niezaadsorbowane, natomiast o wyższej temperaturze wrzenia adsorbują się na węglu aktywnym. W tabeli 10 przedstawiono również objętość poszczególnych gazów w próbce powietrza o objętości $V_S = 200$ cm^3.

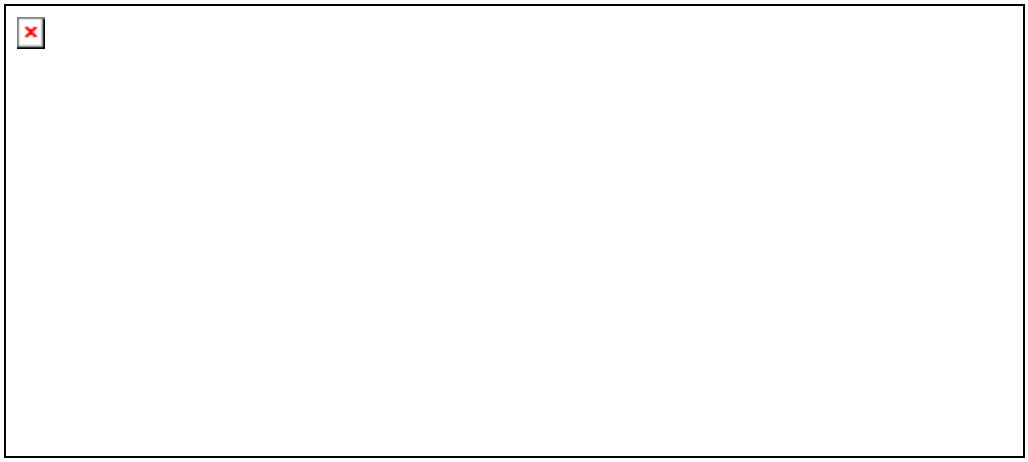
Tabela 9. Objętości gazów zaadsorbowanych przez $V_w = 1$ cm^3 węgla aktywnego w temperaturze ciekłego powietrza (T=80K) (Szczeniowski, 1964).

Gaz	V_a [cm^3]
Hel	15
Wodór	135
Azot	155
Argon	175
Tlen	230

Tabela 10. Skład oraz temperatury wrzenia dla podstawowych składników powietrza (Zimniak i in., 2003).

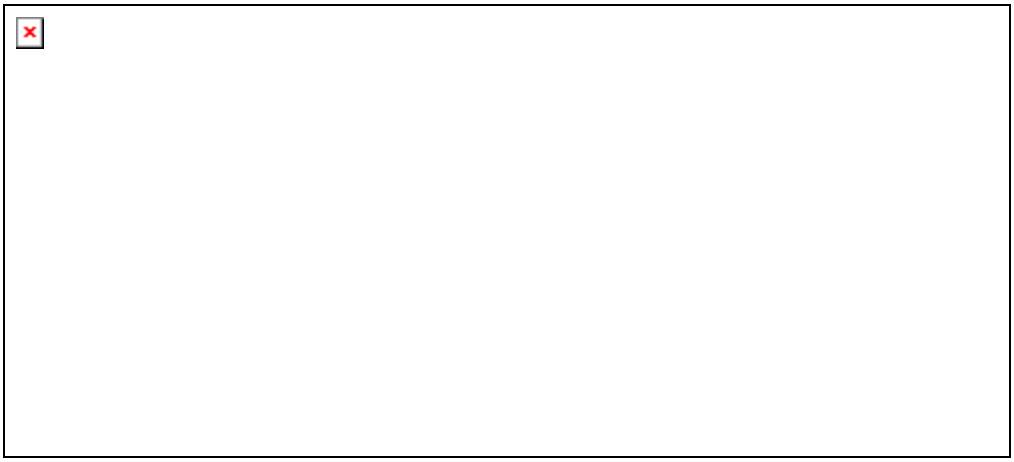
Gaz	T_w [ºC]	T_w [K]	Skład w atmosferze [%]	Objętość gazu w 200 cm^3 powietrza [cm^3]
Azot	-196	77	78,09	156,18
Tlen	-183	90	20,95	41,9
Argon	-186	87	0,93	1,86
H_2O	100	373	~0,5	~1
CO_2	-78	195	0,03	0,06
Neon	-246	27	0,0018	$3{,}6\cdot10^{-3}$
Hel	**-269**	**4**	**0,000524**	$\mathbf{1\cdot10^{-3}}$
Metan	-162	111	0,00015	$3\cdot10^{-4}$
Krypton	-152	121	0,0001	$2\cdot10^{-4}$
N_2O	-89	184	0,00005	$1\cdot10^{-4}$
Wodór	-253	20	0,00005	$1\cdot10^{-4}$
Ksenon	-107	166	0,000008	$1{,}6\cdot10^{-5}$

Opis zjawisk fizycznych zachodzących w układzie wzbogacania próbki opisanych w rozdziale 5.7 pokazują rysunki 29 oraz 30. Na rysunku 29 widać stan, gdy układ jest odpompowany, węgiel aktywny zaaktywowany w temperaturze 200ºC i przygotowany do analizy. W tym stanie ciśnienie P_0 próbki gazowej jest równe ciśnieniu atmosferycznemu, objętość próbki wynosi V_S = 200 cm^3, a ciśnienie w pętli dozującej V_p i pułapkach T1 i T2 jest bliskie $P_p \sim 0$ atm.



Rys. 29. Stan 1 układu, w którym pułapki T1 i T2 oraz pętla dozująca V_p są odpompowane.

Na rysunku 30 przedstawiono stan układu wzbogacania próbki po czasie t_8 = 20 min. (rys.25), w którym próbka gazowa, w czasie t_7 (rys.24), została „zassana" do układu wzbogacania w temperaturze ciekłego azotu. Objętość V_S jest w tym stanie równa 0 cm^3, ciśnienie P_0 równe atmosferycznemu, a ciśnienie w pętli dozującej V_p i pułapce T2 równe jest ciśnieniu P_1 różnemu od zera.



Rys. 30. Stan 2 układu, w którym próbka gazowa V_S wypełnia objętość pułapki T2 oraz pętli dozującej V_p.

Bilans masy helu dla układu, który znajduje się w stanie 1 i 2 (rys. 29 i rys 30) przedstawia równanie

$$V_S \cdot C_{ST} = C_p \cdot V_p + C_p \cdot V_x. \quad (22)$$

Objętość V_x można obliczyć ze wzoru

$$Vx \approx V_{T2} + V_{ads} - V_w \quad (23)$$

gdzie:

V_{T2} - objętość pułapki T2, V_{T2} = 3,5 cm^3,

V_{ads} – objętość adsorpcji helu przez węgiel aktywny znajdujący się w pułapce T2 [cm^3], (tabela D.2),

V_w – objętość węgla aktywnego w pułapce T2, V_{T1} = 1 cm^3.

Sens fizyczny objętości V_x opisuje wzór (23). Jest to ta część helu z próbki V_S, która pozostaje poza objętością V_p w objętości V_{T2} bądź zostaje częściowo zaadsorbowana w objętości V_{ads}. Metodę obliczenia wartości objętości V_x zawiera dodatek C.

Znając ciśnienie P_1 w pętli dozującej V_p i po ustaleniu się stanu równowagi termodynamicznej (stan 2 układu, rys. 30) można wyliczyć całkowitą objętość gazu V_g w pętli dozującej ze wzoru:

$$V_g = V_p \frac{P_1}{P_0}, \text{ gdy T= 300 K.} \quad (24)$$

Wzór teoretyczny (izoterma adsorpcji Langmiura) na objętość adsorpcji gazu jest następujący (Szczeniowski, 1964)

$$V_{ads} = \frac{a(T) \cdot P_1}{P_1 + b(T)}, \quad (25)$$

gdzie:

a(T) i b(T) – są wielkościami zależnymi od temperatury i rodzaju gazu.

W pracy adsorbowano objętość próbki gazowej równej $V_S = V_G$ = 200 cm^3 (tabela 8), którą dobrano na podstawie matematycznej optymalizacji metody fazy nadpowierzchniowej

opisanej w Dodatku B.2. Dla tej objętości próbki gazowej dozowanej do układu chromatograficznego współczynnik wzbogacania wynosi 0,47 (rys. 27). Uzyskana wartość współczynnika wzbogacania okazała się wystarczająca do pomiarów stężenia helu w wodach podziemnych, ponieważ pozwala na ponad dziewięciokrotne wzbogacanie próbki gazowej, a uzyskany poziom wykrywalności metody wynosi 1·10-8 cm^3STP/g_{H2O}.

5.8. Przeprowadzenie ilościowej analizy chromatograficznej helu z próbki wody

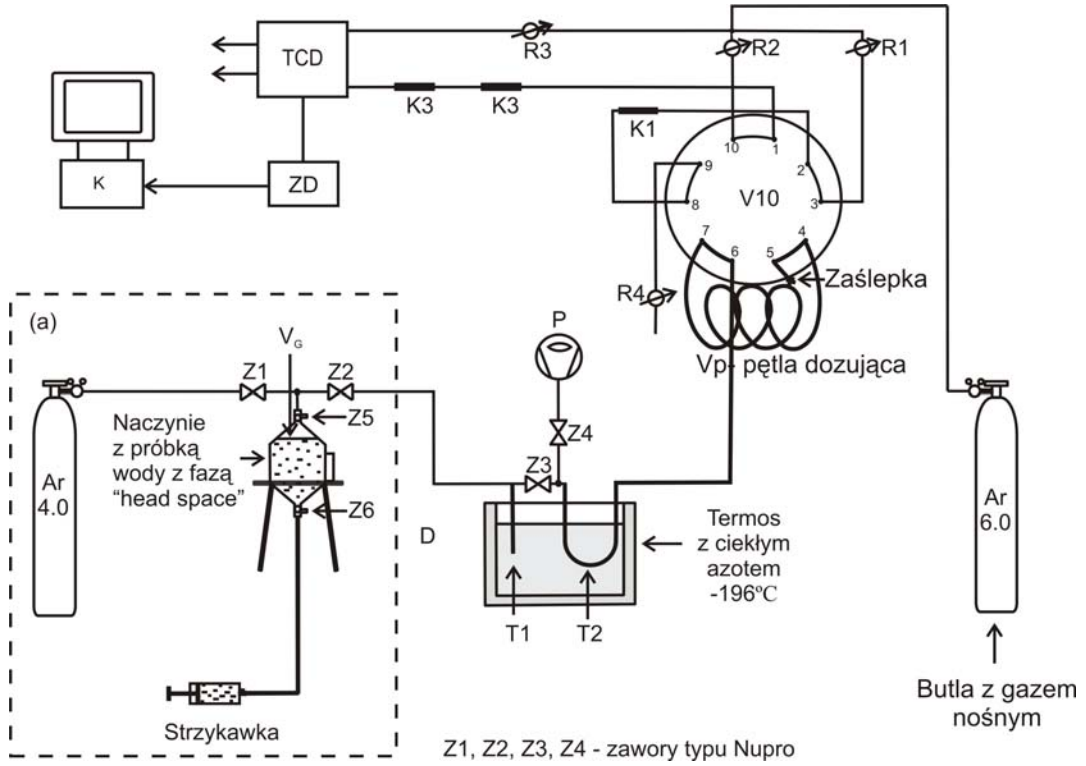
Pomiar stężenia helu w próbkach gazowych otrzymanych metodą „head-space" opisaną w rozdziale 5.6, można wykonać na dwa sposoby. Pierwszym z nich jest dozowanie bezpośrednie próbki gazowej. Jednak taka możliwość istnienie jedynie dla próbek wody, dla których stężenie helu wynosi ponad $300 \cdot 10^{-8} cm^3STP/g_{H2O}$. Dla takich stężeń helu niepewność pomiaru metody z dozowaniem bezpośrednim wyniesie poniżej 10%. Dla mniejszych stężeń (większość przypadków) koniecznym jest zastosowanie systemu wzbogacania próbki gazowej jak opisano w rozdziale 5.7. Granica wykrywalności metody dla analiz bezpośrednich oraz z użyciem systemu wzbogacania próbki przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Granice wykrywalności helu dla analiz z dozowaniem bezpośrednim z objętości V_p = 10 cm^3oraz z zastosowaniem układu wzbogacającego próbkę gazową z objętości V_G = 200 cm^3.

	Dozowanie bezpośrednie, 10 cm^3	Układ wzbogacający, 200 cm^3
woda	$13 \cdot 10^{-8} cm^3STP/g_{H2O}$ 0,023 ng/cm^3_{H2O}	$1{,}1 \cdot 10^{-8} cm^3STP/g_{H2O}$ 0,0019 ng/cm^3_{H2O}
powietrze	0,28 ng/cm^3_{air} (1,7 ppm)	0,023 ng/ cm^3_{air} (0,14 ppm)

Analiza próbki wykonywana jest w systemie dozowań standard – próbka celem eliminacji wpływu niepewności długoczasowej niestabilności układu (rys. C.1 Dodatek C). Analiza standardu jest niezbędna do wyliczenia dodatkowej objętości V_x wynikającej z zastosowanego układu wzbogacania próbki (opis wyliczenia objętości V_x przedstawiony jest w Dodatku C.2). Aby wyliczyć nieznaną objętość V_x konieczna jest analiza V_S = 200 cm^3 standardu C_{ST} = 101 ppm helu z użyciem systemu wzbogacania próbki. Ze względu na system analizy standard – próbka całkowity czas analizy jednej próbki wody podziemnej z zastosowaniem układu wzbogacania wynosi 120 minut, natomiast dla dozowań bezpośrednich ten czas skraca się o połowę.

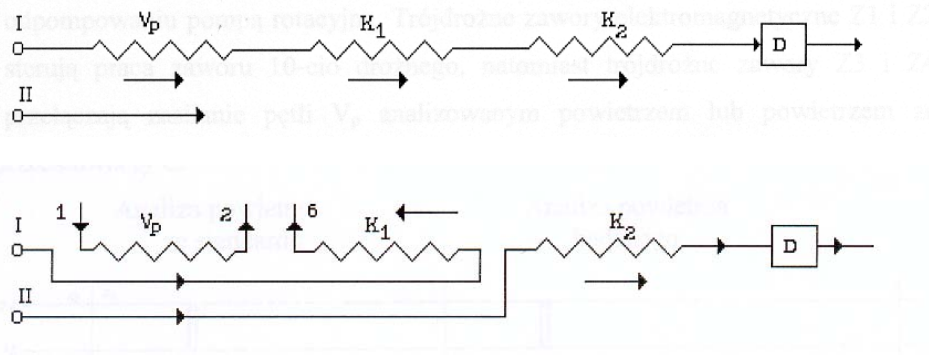
Pomiary stężenia helu wykonuje się w oparciu o metodę chromatograficzną z zastosowaniem detektora cieplno-przewodnościowego TCD o objętości 2 µl. Schemat układu pomiarowego w stanie „back flush" zaworu V10 przedstawiony jest na rysunku 31.



Rys. 31. Schemat układu pomiarowego, stan „back flush", napełnianie pętli dozującej V_p, (a) schemat układu wydzielania fazy gazowej V_G.

Chromatograf gazowy jest wyposażony w zawór dziesięciodrożny (V10), do którego przyłączone są kolumny analityczne K1 (1,5 m), K2 (7 m) oraz K3 (3 m). Układ składa się również z pętli dozującej V_p, systemu wzbogacania 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 lub próbka standardu po wzbogaceniu wypełnia całą objętość od pułapki T2 do pętli dozującej V_p (odpompowanej wcześniej). Pułapka T2 jest połączona z pętlą dozującą V_p, aby hel i neon mógł być wprowadzony z pułapki do chromatografu gazowego. W przypadku dozowania bez wzbogacania próbki, pętlę dozującą napełnia się bezpośrednio próbką gazową. 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

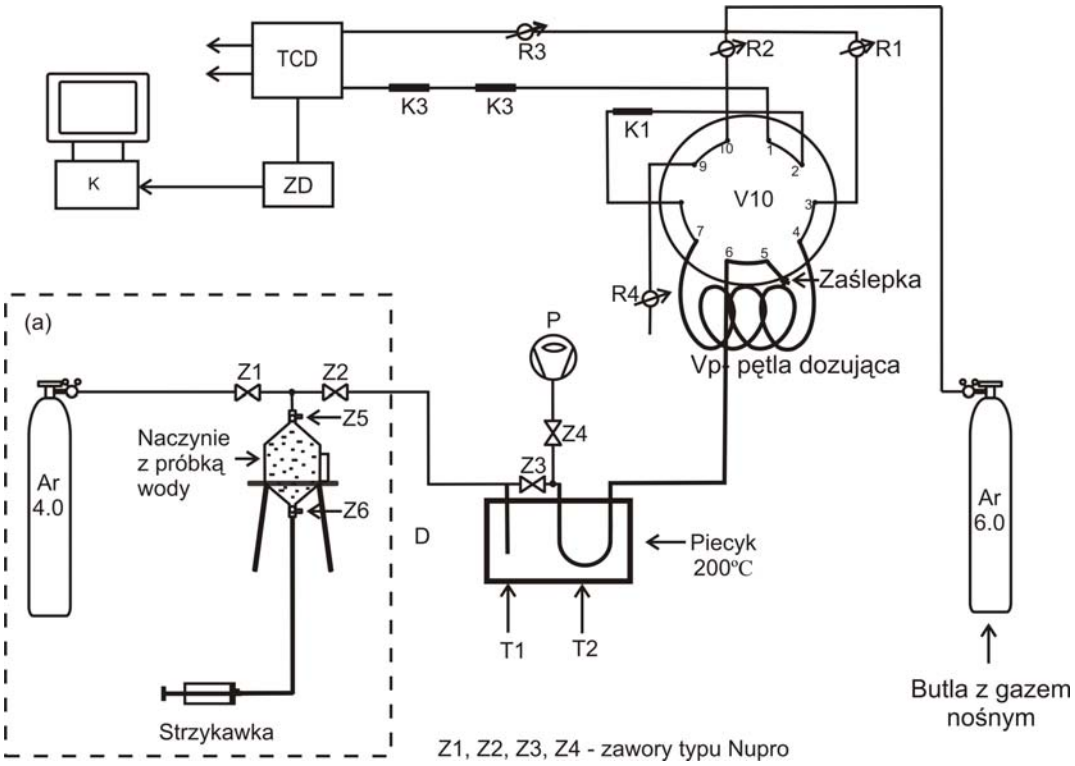
rolę gazu nośnego. Analizowane gazy hel i neon rozdzielane są na trzech kolumnach o średnicy 1/8", które pracują w systemie „back flush" (rys. 32).



Rys. 32. Idea systemu przełączania kolumn chromatograficznych „back – flush" a) połączenie szeregowe poszczególnych elementów; przepływ gazu przez wszystkie elementy układu pomiarowego, b) brak połączenia szeregowego elementów; wsteczny przepływ gazu w kolumnie K1. Ten system pracy układu pomiarowego umożliwia skrócenie czasu analizy próbek gazowych oraz eliminację nieinteresujących nas związków.

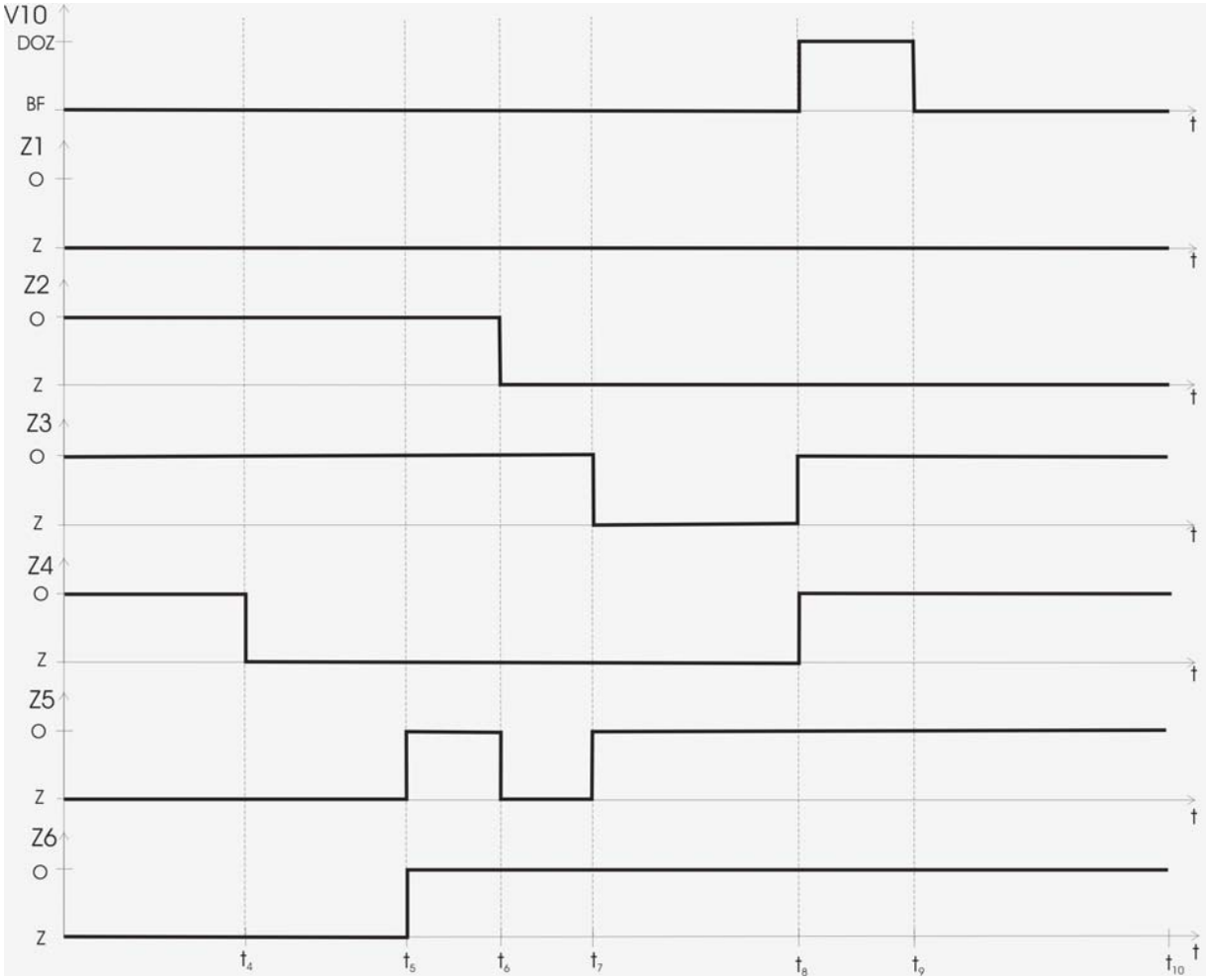
W tym systemie pracy można wyróżnić dwa stany zaworu V10: „dozowanie" oraz „back flush". W stanie „dozowania" (rys. 33) próbka z pętli dozującej V_p jest wprowadzana do pierwszej kolumny K1 (wypełnionej sitem cząsteczkowym typu 5A (Sugisaki i in., 1981; Sugisaki i in.1987; Ogino i Amura, 1989; Ogino i in., 1991)). W momencie, gdy hel i neon dostaną się do drugiej kolumny K2 (wypełnionej sitem cząsteczkowym typu 5A), zmieniana jest z powrotem pozycja zaworu V10 na stan „back flush" (rys. 31). Wtedy związki z pierwszej kolumny w przeciwprądzie są z niej usuwane. Trzecia kolumna K3 (wypełniona sitem cząsteczkowym typu 5A oraz węglem aktywnym w proporcji 50%/50% (Zieliński, 1961)) została zastosowana celem uzyskania lepszego rozdzielenia 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.

Po przekręceniu zaworu V10 w stan „back flush" system pułapek T1, T2 i pętla dozująca V_p, zostają odcięte od kolumn chromatograficznych. Po włączeniu pompy próżniowej P i po otwarciu zaworów Z4 oraz Z3 układ wzbogacający D i pętla dozująca zostają odpompowywane, a pułapki T1 i T2 są umieszczane w tym czasie w piecyku, w temperaturze 200ºC w celu usunięcia pozostałych w obu pułapkach zaadsorbowanych gazów oraz pary wodnej. Po tych czynnościach układ pomiarowy jest gotowy do następnej analizy.



Rys. 33. Schemat układu pomiarowego, stan „dozowanie" próbki gazowej (a) schemat układu wydzielania fazy gazowej V_G.

Na rysunku 34 pokazano schemat czasowy położenia zaworów Z1-Z6 oraz V10 podczas analizy chromatograficznej próbki gazowej fazy nadpowierzchniowej, a w tabeli 12 przedstawiono opis czasowy położenia zaworów Z1-Z6 oraz V10 podczas analizy chromatograficznej próbki gazowej fazy nadpowierzchniowej.

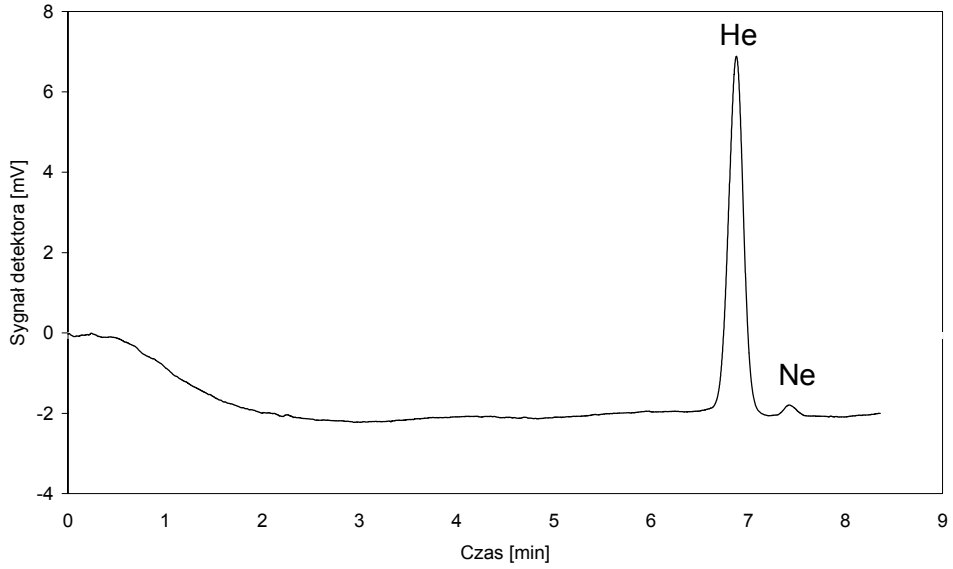


Rys. 34. Schemat czasowy położenia zaworów Z1-Z6 oraz V10 podczas analizy chromatograficznej próbki gazowej fazy nadpowierzchniowej (patrz rys. 20 i 21). O – oznacza stan zaworu otwarty, z – oznacza stan zaworu zamknięty, BF – oznacza położenie zaworu V10 w pozycji „back-flush" (rys. 31), DOZ – oznacza położenie zaworu V10 w pozycji „dozowanie" (rys. 33).

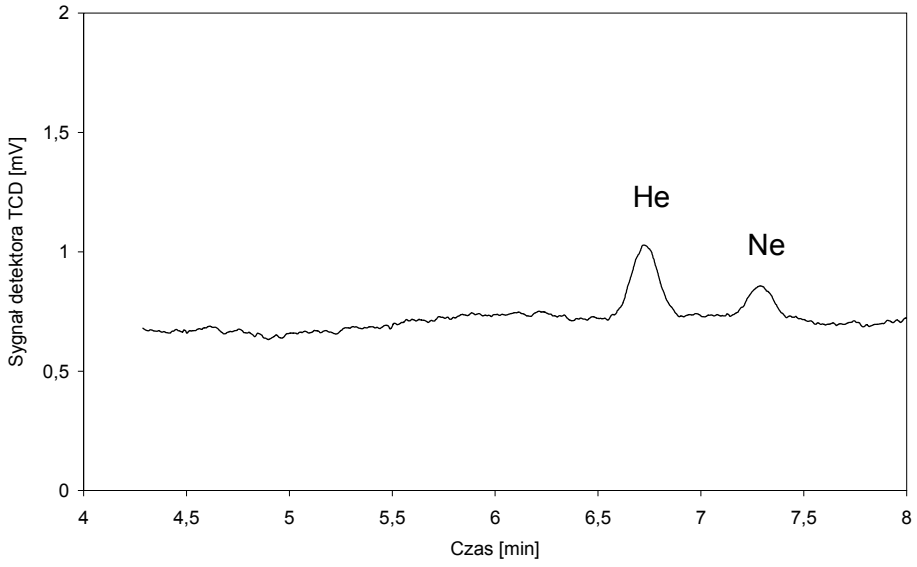
Tabela 12. Opis czasowy położenia zaworów Z1-Z6 oraz V10 podczas analizy chromatograficznej próbki gazowej fazy nadpowierzchniowej.

Czas	Numer otwartego zaworu	Opis wykonywanych czynności
t_4 = 20 min	Z2, Z3, Z4	odpompowywanie połączeń, pułapek T1 i T2 oraz pętli dozującej V_p
t_5 = 5 min	Z2, Z3	zanurzenie pułapek T1 i T2 w naczyniu z ciekłym azotem
t_6 = 1 min	Z2, Z3, Z5, Z6,	„zassanie" próbki gazowej fazy nadpowierzchniowej
t_7 = 70 s	Z3, Z6	czas po jakim następuje zamknięcie zaworu Z3
t_8 = 19 min	Z5, Z6	wzbogacanie próbki gazowej
t_9 = 3 min	Z3, Z4, Z5, Z6	przełączenie zaworu V10 na stan „back-flush" oraz pompowanie układu wzbogacającego (pułapki T1 i T2 umieszczone w piecyku)
t_{10} = 7 min	Z3, Z4, Z5, Z6	analiza oraz odpompowywanie układu wzbogacającego

Wyniki przykładowych analizy próbek wody podziemnej z Placu Inwalidów i wody powierzchniowej z Kryspinowa pokazano odpowiednio na rysunkach 35 i 36.



Rys. 35. Przykład analizy 200 cm^3 fazy nadpowierzchniowej z próbki wody z Placu Inwalidów z zastosowaniem systemu wzbogacania próbki. Stan układu z roku 2006/2007 (tabela 6).



Rys. 36. Przykład analizy 200 cm^3 fazy nadpowierzchniowej z próbki wody powierzchniowej z Kryspinowa z zastosowaniem systemu wzbogacania próbki. Stan układu z roku 2006/2007 (tabela 6).

6. Weryfikacja metody pomiaru stężenia helu w wodach podziemnych

6.1. Stabilność czasowa stężenia helu w pobranych próbkach wód podziemnych

W celu sprawdzenia, czy stężenie helu w pobranych próbkach wody nie zmienia się podczas przechowywania ich w laboratorium w długim okresie czasu, pobrano dnia 15.11.06r. osiem próbek wody ze studni znajdującej się na Placu Inwalidów w Krakowie (tabela 13) i analizowano je w okresie czasu czterech miesięcy. Dwie próbki wody zbadano dzień po pobraniu, dwie po miesiącu, następne dwie po dwóch miesiącach, a ostatnie dwie po czterech miesiącach od pobrania ze studni. Próbki wody były trzymane w chłodziarce w laboratorium w temperaturze około 6°C. Wyniki badania stężenia helu w wodzie w czasie przedstawiono w tabeli 14 oraz na rysunku 37. Kalibrację układu pomiarowego wykonano przy użyciu standardu o stężeniu C_{ST} = 5,6 ppm helu i standardu C_{ST} = 101 ppm helu.

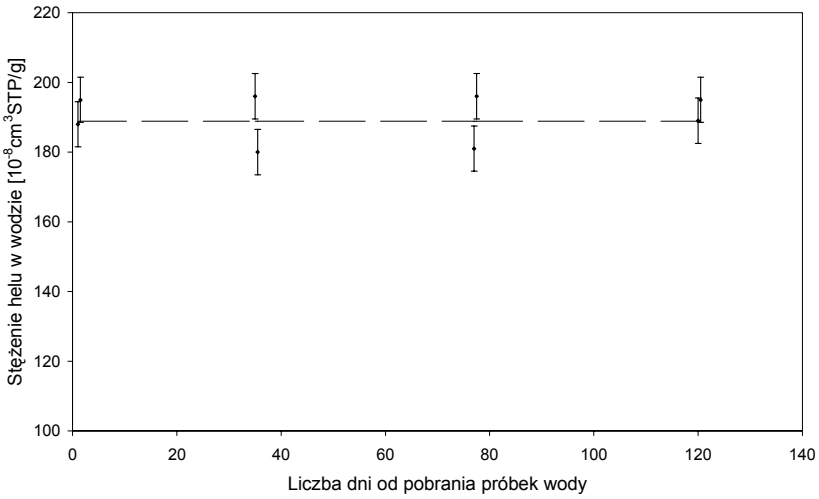
Tabela 13. Stężenia tlenu i temperatury mierzone na ujęciu wody podziemnej z Krakowa oraz rzędne wysokościowe ujęcia.

L.p.	Data pobierania	Numery butli	O_2 [mg/l]	Temp. [°C]	Wysokość npm [m]
1	15.11.06	9	0,15	10,9	220
2	15.11.06	2	0,15	10,9	220
3	15.11.06	3	0,15	10,7	220
4	15.11.06	16	0,15	10,7	220
5	15.11.06	6	0,18	11,2	220
6	15.11.06	8	0,18	11,2	220
7	15.11.06	4	0,18	11,2	220
8	15.11.06	5	0,18	11,2	220

Tabela 14. Wyniki badania zależności stężenia helu w wodzie, przechowywanej w butlach stalowych w temperaturze 6°C w czasie czterech miesięcy, V_G= 200 cm^3.

L.p.	Data analizy	Numery butli	V_p [cm^3]	A_p [mV·s]	V_x [cm^3]	A_{Gp} [mV·s]	C_{tot} [10^{-8}· cm^3STP/g]	σC_{tot} [10^{-8}· cm^3STP/g]	$\sigma C_{tot}/C_{tot}$ [%]
1	16.11.06	9	10	21	7,4	103,4	188	13	6,9
2	16.11.06	2	10	21	7,4	107,3	195	13	6,7
3	20.12.06	3	3	190	8,5	48,3	196	13	6,7
4	20.12.06	16	3	190	8,5	44,4	180	12	6,7
5	31.01.07	6	3	173	9,5	41	181	13	7,2
6	31.01.07	8	3	173	9,5	44,4	196	14	7,1
7	15.03.07	4	3	161	10,4	40,5	189	13	6,9
8	15.03.07	5	3	161	10,4	42	195	13	6,7

C_{tot} - całkowite stężenie helu w badanej próbce wody,
V_x – objętość helu wg wzoru (23), obliczenia w Dodatku C wzór (C.10),
odchylenie standardowe C_{tot} wynosi $7 \cdot 10^{-8} \cdot cm^3$STP/g.



Rys. 37. Wyniki badania zależności stężenia helu w wodzie, przechowywanej w temperaturze około 6ºC w pojemnikach stalowych w okresie czterech miesięcy od momentu pobrania.

Z wykresu przedstawionego na rysunku 37 widać, że stężenie helu w pobranych próbkach wody w czasie czterech miesięcy nie uległo zmianie, w ramach niepewności pomiaru.

Aby sprawdzić czy skład pobieranych próbek wody nie zmieniał się podczas ich transportu w wysokich temperaturach otoczenia pobrano dnia 28.08.07 sześć próbek wody z Placu Inwalidów w dniu, gdy temperatura powietrza wynosiła około 28ºC (tabela 15). Dwie próbki zbadano na zawartość helu zaraz po pobraniu, następne trzymano w laboratorium w temperaturze około 28ºC i przebadano po upływie 7 oraz 12 dni. Kalibrację układu pomiarowego wykonano przy użyciu standardu o stężeniu C_{ST} = 101 ppm helu. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 16 oraz pokazano na rysunku 38.

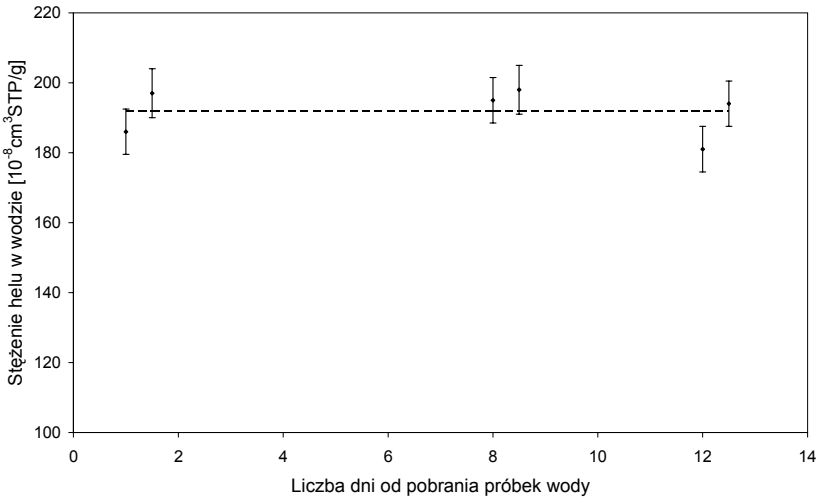
Tabela 15. Stężenia tlenu i temperatury mierzone na ujęciu wody podziemnej z Krakowa oraz rzędne wysokościowe ujęć.

L.p.	Data pobierania	Numery butli	O_2 [mg/l]	Temp. [°C]	Wysokość npm [m]
1	28.08.07	2	0,6	13,2	220
2	28.08.07	5	0,6	13,2	220
3	28.08.07	1	0,55	13,2	220
4	28.08.07	8	0,55	13,2	220
5	28.08.07	4	0,55	13,1	220
6	28.08.07	6	0,55	13,1	220

Tabela 16. Wyniki badania zależności stężenia helu w wodzie, przechowywanej w butlach stalowych w temperaturze 28°C A_p = 361 mV·s, V_x= 10 cm^3, V_G= 200 cm^3, V_p= 10 cm^3.

L.p.	Data analizy	Numery butli	A_{Gp} [mV·s]	C_{tot} [10^{-8}·cm^{3}STP/g]	σC_{tot} [10^{-8}·cm^{3}STP/g]	$\sigma C_{tot}/C_{tot}$ [%]
1	29.08.07	2	90	186	13	7,0
2	29.08.07	5	95	197	14	7,1
3	05.09.07	1	93	195	13	6,7
4	05.09.07	8	96	198	14	7,1
5	10.09.07	4	88	181	13	7,2
6	10.09.07	6	92	194	13	6,7

C_{tot} - całkowite stężenie helu w badanej próbce wody,
κ – względny współczynnik wzbogacania próbki równy 0,53,
V_x – objętość helu wg wzoru (23), obliczenia w Dodatku C wzór (C.10),
odchylenie standardowe C_{tot} wynosi 7·10^{-8}·cm^{3}STP/g.



Rys. 38. Wyniki badania zależności stężenia helu w wodzie, przechowywanej w temperaturze około 28ºC w pojemnikach stalowych w okresie 12 dni od momentu pobrania.

Stwierdzono, że w okresie tygodnia czasu stężenie helu w próbkach wody przechowywanych w temperaturze około 28ºC nie ulega zmianie w ramach niepewności pomiaru.

6.2 Pomiar stężenia helu w wodach podziemnych z rejonu Krakowa

W celu oceny poprawności tj. określenia ewentualnej niepewności systematycznej opracowanej metody, przebadano wody z wapieni jurajskich z rejonu Krakowa, badane uprzednio w latach 2002-2004 w pomiarach niezależnych metodą spektrometrii masowej (Zuber i in., 2004). Kalibrację układu pomiarowego wykonano powietrzem z butli o stężeniu C_{ST} = 5,6 ppm helu oraz standardem C_{ST} = 101 ppm helu. W tabeli 17 zestawiono temperatury dla próbek wody pobranych z ujęć z Placu Inwalidów, Placu Sikorskiego oraz z ul. Kościuszki w Krakowie oraz wysokość położenia obszaru zasilania, a w tabeli 18

podano otrzymane wyniki stężenia helu w badanych próbkach wraz z niepewnościami. Tabela 19 przedstawia zestawienie wyników pomiarów stężenia helu uzyskanych metodą opracowaną w IFJ PAN z niepewnościami na poziomie 7% oraz dane ze spektrometru masowego uzyskane dla trzech otworów z niepewnościami poniżej 4% (Zuber i in., 2004).

Tabela 17. Stężenia tlenu i temperatury mierzone na ujęciach wód z rejonu Krakowa oraz rzędne wysokościowe ujęć.

Nr	Data pobierania	Miejsce pobierania	Numery butli	Tlen [mg/l]	Temp. [°C]	Wysokość npm [m]
1	13.07.06	Plac Inwalidów - Kraków	10	0,6	13,8	220
2	13.07.06		7	0,68	13,9	220
3	13.07.06		8	0,3	14	220
4	20.09.06	Plac Sikorskiego - Kraków	7	0,19	14,6	220
5	08.09.06		3	0,1	13,7	220
6	20.09.06		9	0,14	14,6	220
7	12.10.06	ul. Kościuszki - Kraków	5	0,19	14	220
8	12.10.06		18	0,12	13,5	220
9	12.10.06		12	0,12	13,3	220

Tabela 18. Rezultaty oznaczeń stężeń helu w badanych wodach z Krakowa wyrażone w 10^{-8} cm^3 STP/g, A_p = 20,8 mV·s oraz V_x =8 cm^3, V_G = 200cm^3, V_p = 10cm^3.

Nr	Data analizy	Miejsce pobierania	A_{Gp} [mV·s]	C_{tot}	σ (C_{tot})	C_{ex}	$\sigma(C_{tot})/C_{tot}$ [%]
1	20.07.06	Plac Inwalidów - Kraków	99	193	13	187	6,7
2	26.07.06		98	196	14	186	7,1
3	06.09.06		96	183	13	181	7,1
4	22.09.06	Plac Sikorskiego - Kraków	124	243	17	237	7
5	13.09.06		118	230	16	224	6,9
6	21.09.06		114	221	15	215	6,8
7	13.10.06	ul. Kościuszki - Kraków	129	253	17	247	6,7
8	17.10.06		127	248	17	242	6,8
9	18.10.06		121	237	17	231	7,2

C_{tot} – całkowite stężenie helu w badanej próbce wody,
C_{exa} – stężenie helu wynikające z nadmiaru powietrza wynosi $1{,}3\cdot10^{-8}$ cm^3 STP/g (wyliczone za pomocą wzoru (14)), nadmiar powietrza = 2,5 cm^3/ l_{H2O} (Plummer i in., 1993),
C_{eq} – stężenie helu wynikające z równowagi wody z atmosferą na danej wysokości nad poziomem morza (npm) wynosi $4{,}4\cdot10^{-8}$ cm^3 STP/g,
C_{ex} – stężenie helu otrzymane z badanej próbki pomniejszone o stężenie helu wynikające z nadmiaru powietrza i o stężenie helu wynikające z równowagi wody z atmosferą, czyli nadmiar helu wynikający jedynie z wieku wody,
κ – względny współczynnik wzbogacania próbki gazowej wynosi 0,54,
V_x – objętość helu wg wzoru (23), obliczenia w Dodatku C wzór (C.10).

Tabela 19. Porównanie pomiarów stężenia nadmiaru helu w wodach podziemnych z rejonu Krakowa wykonanych metodą MS (Zuber i in., 2004) i metodą GC (niniejsza praca, tabela 18)

Miejsce pobierania	$^4He_{exc}$, dane z MS [10^{-8} cm^3STP/g]	C_{ex}, dane z GC [10^{-8} cm^3STP/g]
Plac Inwalidów	180	185 ± 13
Plac Sikorskiego	214	225 ± 16
ul. Kościuszki	233	240 ± 17

$^4He_{exc}$ – nadmiar ^4He w wodzie otrzymany metodą spektrometrii masowej MS

Wyniki uzyskane metodą chromatograficzną dla wód podziemnych z rejonu Krakowa pokrywają się (tab. 19), w granicy niepewności pomiaru, z wynikami uzyskanymi metodą spektrometrii masowej (Zuber i in., 2004) wykonanymi w Niemczech w Instytucie Hydrologii w Neuherbergu. Weryfikacja ta pokazała, że opracowana metoda chromatograficzna GC nadaje się do pomiarów stężenia helu w wodach podziemnych dla celów hydrogeologicznych.

6.3. Przykłady zastosowania opracowanej chromatograficznej metody pomiaru stężenia helu w wodach podziemnych

6.3.1 Pomiar stężenia helu w wodach podziemnych z Dobrowody z rejonu Buska Zdroju

W dniu 12.12.2006r. pobrano dwie próbki wody podziemnej z nowego otworu badawczego Dobrowoda G-1 z rejonu Buska Zdroju. Kalibrację układu pomiarowego wykonano w oparciu o standard o stężeniu 101 ppm helu sporządzony przez firmę Linde Gas. W tabeli 20 zestawiono temperatury dla próbek wody pobranych z ujęcia z Dobrowody G-1 oraz wysokość położenia obszaru zasilania, a w tabeli 21 podano otrzymane wyniki stężenia helu w badanych próbkach wraz z niepewnościami (± 1σ). Wyniki zostały wykorzystane z powodzeniem w dokumentacji Państwowego Instytutu Geologicznego pt.: „Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne ujęcia wód leczniczych Dobrowoda G-1 w miejscowości Dobrowoda" (Chowaniec i in., 2006).

Tabela 20. Stężenie tlenu i temperatura wody mierzona na ujęciu wody z rejonu Buska Zdroju oraz rzędne wysokościowe ujęcia.

Lp.	Data pobierania	Miejsce pobierania	Numery butli	Temp. [°C]	Wysokość npm [m]
1	12.12.06	Dobrowoda G-1	17, 15	10,9	160

Tabela 21. Rezultaty oznaczeń stężenia helu w badanej wodzie z rejonu Buska Zdroju wyrażone w 10^{-8} cm^3 STP/g, A_p = 402 mV·s oraz V_x =8 cm^3, V_G = 200cm^3, V_p = 10cm^3.

L.p.	Data analizy	Miejsce pobierania	A_{Gp} [mV·s]	C_{tot}	$\sigma(C_{tot})$	C_{ex}	$\sigma(C_{tot})/C_{tot}$ [%]
1	14.12.06	Dobrowoda G-1	4516	8789	523	8783	5,9
			5158	10040	597	10034	5,9

C_{tot} – całkowite stężenie helu w badanej próbce wody,
C_{exa} – stężenie helu wynikające z nadmiaru powietrza wynosi $1{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm^3 STP/g (wyliczone za pomocą wzoru (14)), nadmiar powietrza = 2,5 cm^3/l_{H2O} (Plummer i in., 1993),
C_{eq} – stężenie helu wynikające z równowagi wody z atmosferą na danej wysokości nad poziomem morza (npm) wynosi $4{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm^3 STP/g,
C_{ex} – stężenie helu otrzymane z badanej próbki pomniejszone o stężenie helu wynikające z nadmiaru powietrza i o stężenie helu wynikające z równowagi wody z atmosferą, czyli nadmiar helu wynikający jedynie z wieku wody,
κ – względny współczynnik wzbogacania próbki gazowej wynosi 0,54,
V_x – objętość helu wg wzoru (23), obliczenia w Dodatku C wzór (C.10).

Stężenia nadmiaru ^{4}He w wodach Buska Zdroju otrzymane z wcześniejszych badań metodą spektrometrii masowej z niepewnością na poziomie 4% (Zuber i in., 2007) oraz wyniki otrzymane metodą GC dla nowo wywierconego otworu z Dobrowody z rejonu Buska Zdroju przedstawiono w tabeli 22. Z danych zawartych w tabeli 22 widać, że otrzymane wyniki stężeń helu z otworu Dobrowoda G-1 metodą GC są porównywalne w granicach niepewności pomiaru z wynikami otrzymanymi metodą spektrometrii masowej.

Tabela 22. Porównanie pomiarów stężenia nadmiaru helu w wodach podziemnych z rejonu Buska Zdroju wykonanych metodą MS (Zuber i in., 2007) i metodą GC (niniejsza praca, tabela 21).

Miejsce pobierania	$^4He_{exc}$, dane z MS [10^{-8} cm^3STP/g]	C_{ex}, dane z GC [10^{-8} cm^3STP/g]
Busko Zdrój	12000 - 15400	nie badano
Dobrowoda G-1	nie badano	8783 ± 523; 10034 ± 597

6.3.2. Pomiar stężenia helu w wodach podziemnych z Zakopanego-Szymoszkowa

W dniu 26.01.2007r. zostały pobrane 4 próbki wody podziemnej ze studni głębinowej z Zakopanego-Szymoszkowa na zlecenie Państwowego Instytutu Geologicznego. Kalibrację układu pomiarowego wykonano w oparciu o standard o stężeniu C_{ST} = 101 ppm helu sporządzonym przez firmę Linde Gas.

W tabeli 23 zestawiono stężenie tlenu i temperatury dla próbek wody pobranych z ujęcia z Zakopanego-Szymoszkowa oraz wysokość położenia obszaru zasilania, a w tabeli 24 podano otrzymane wyniki stężenia helu w badanych próbkach wraz z niepewnościami.
Przedstawione wyniki zostały wykorzystane z powodzeniem w dokumentacji Państwowego Instytutu Geologicznego pt.: „Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne ujęcia wód termalnych Szymoszkowa GT-1 w miejscowości Zakopane" (Chowaniec i in., 2007).

Tabela 23. Stężenie tlenu i temperatura wody mierzona na ujęciu oraz rzędne wysokościowe ujęcia Zakopane-Szymoszkowa.

Lp.	Data pobierania	Miejsce pobierania	Numery butli	Temp. [°C]	Wysokość npm [m]
1	26.01.07	Zakopane-Szymaszkowa	1, 10, 14, 11	4,2	1085

Tabela 24. Rezultaty oznaczeń stężenia helu w badanej wodzie z Zakopanego wyrażone w 10^{-8} cm^3 STP/g, A_p = 173 mV·s oraz V_x =9,5 cm^3, V_G = 200 cm^3, V_p = 3 cm^3.

L.p.	Data analizy	Miejsce pobierania	A_{Gp} [mV·s]	C_{tot}	$\sigma(C_{tot})$	C_{ex}	$\sigma(C_{tot})/C_{tot}$ [%]
1	29.01.07	Zakopane-Szymaszkowa	7,2	32	3	23,1	9,4
			8,2	37	3,3	28,1	8,9
			10,3	47	4,1	38,1	9,7
			10,8	49	4,2	40,1	8,6

C_{tot} – całkowite stężenie helu w badanej próbce wody,
C_{exa} – stężenie helu wynikające z nadmiaru powietrza wynosi $4{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm^3 STP/g (wyliczone za pomocą wzoru (14)), nadmiar powietrza = 9 cm^3/l_{H2O} (Mochalski, 2007),
C_{eq} – stężenie helu wynikające z równowagi wody z atmosferą na danej wysokości nad poziomem morza (npm) wynosi $4{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm^3 STP/g,
C_{ex} – stężenie helu otrzymane z badanej próbki pomniejszone o stężenie helu wynikające z nadmiaru powietrza i o stężenie helu wynikające z równowagi wody z atmosferą, czyli nadmiar helu wynikający jedynie z wieku wody,
κ – względny współczynnik wzbogacania próbki gazowej wynosi 0,40,
V_x – objętość helu wg wzoru (23), obliczenia w Dodatku C wzór (C.10).

6.3.3. Pomiar stężenia helu w wodach podziemnych z rejonu Raciborza

W dniu 28.03.2007r. zostało pobranych 8 próbek wody podziemnej ze studni głębinowych w okolicy Raciborza wg zlecenia nr: I.77/DN/07 wydanego przez Uniwersytet Śląski w Katowicach z dnia 04.04.2007r. Kalibrację układu pomiarowego wykonano w oparciu o standard o stężeniu 101 ppm helu sporządzonym przez firmę Linde Gas.
W tabeli 25 zestawiono temperatury, stężenie tlenu dla próbek wody pobranych z czterech ujęć z okolic Raciborza oraz wysokości tych ujęć nad poziomem morza, a w tabeli 26 podano otrzymane wyniki stężenia helu w badanych próbkach, dla przyjętej wysokości położenia

obszaru zasilania 250 m. W wyniku występowania dużego nadmiaru powietrza przechwytywanego przez pompę w ujęciu Racibórz-Zakład Mieszko (różnego dla obu próbek pobranej wody) wartości stężenia helu są obarczone dużą niepewnością. Rezultaty oznaczeń stężenia helu dla ujęcia Racibórz-Zakład Mieszko są przedstawione w tabeli 27.

Tabela 25. Stężenia tlenu i temperatury mierzone na ujęciach wód z rejonu Raciborza oraz rzędne wysokościowe ujęć

Nr.	Data pobierania	Miejsce pobierania	Numery butli	Tlen [mg/l]	Temp. [°C]	Wysokość npm [m]
1	28.03.07	Borucin	10, 8	0,36	7,4	200
2	28.03.07	Racibórz-Zakł. Mieszko	11, 5	4,9	10,8	201,2
3	28.03.07	Henkel-Racibórz	15, 1	0,42	12,2	188,9
4	28.03.07	ujęcie Bogumińska	14, 19	0,36	10,9	196

Tabela 26. Rezultaty oznaczeń stężeń helu w trzech badanych ujęciach wód z rejonu Raciborza wyrażone w 10^{-8} cm^3 STP/g, A_p = 312 mV·s oraz V_x =12,8 cm^3, V_G = 200 cm^3, V_p = 10 cm^3.

Nr.	Data analizy	Miejsce pobierania	A_{Gp} [mV·s]	C_{tot}	$\sigma(C_{tot})$	C_{ex}	$\sigma(C_{tot})/C_{tot}$ [%]
1	02.04.07	Borucin	5,7	14	1,5	7,8	10,7
			7,2	18	1,8	11,8	10
3	03.04.07	Henkel-Racibórz	14,3	38	3,5	31,9	9,2
			17,8	45	4	38,9	8,9
4	03.04.07	ujęcie Bogumińska	12,7	32	3	25,9	9,4
			10,7	28	2,5	21,9	8,9

Tabela 27. Rezultaty oznaczeń stężenia helu w badanym ujęciu Racibórz-Zakład Mieszko wyrażone w 10^{-8} cm^3 STP/g, A_p = 312 mV·s oraz V_x =12,8 cm^3, V_G = 200 cm^3, V_p = 10 cm^3.

Nr.	Data analizy	Numer butli	Miejsce pobierania	A_{Gp} [mV·s]	C_{tot}	$\sigma(C_{tot})$	C_{exa}	C_{eq}	C_{ex}	$\sigma(C_{tot})/C_{tot}$ [%]
2	03.04.07	11	Racibórz-Zakł. Mieszko	7,2	18?	2	8,5?	4,5	5?	11,1
2	03.04.07	5	Racibórz-Zakł. Mieszko	11,9	30?	3	16?	4,5	9,5?	10

C_{tot} – całkowite stężenie helu w badanej próbce wody,
C_{exa} – stężenie helu wynikające z nadmiaru powietrza wynosi $1{,}6\cdot10^{-8}$ cm^3 STP/g (wyliczone za pomocą wzoru (14)), nadmiar powietrza = 3 cm^3/ l_{H2O} (Plummer i in., 1993),
C_{eq} – stężenie helu wynikające z równowagi wody z atmosferą na danej wysokości nad poziomem morza (npm) wynosi $4{,}5\cdot10^{-8}$ cm^3 STP/g,
C_{ex} – stężenie helu otrzymane z badanej próbki pomniejszone o stężenie helu wynikające z nadmiaru powietrza i o stężenie helu wynikające z równowagi wody z atmosferą, czyli nadmiar helu wynikający jedynie z wieku wody,
? - znaki zapytania oznaczają niepewne wartości wskutek dużego nadmiaru powietrza przechwytywanego przez pompę podczas pobierania próbek wody podziemnej,
κ – względny współczynnik wzbogacania próbki gazowej wynosi 0,43,
V_x – objętość helu wg wzoru (23), obliczenia w Dodatku C wzór (C.10).

6.3.4. Pomiar stężenia helu w wodach podziemnych z rejonu Piły

W dniach 04.06.2007r. oraz 05.06.2007r. zostało pobranych 18 próbek wody podziemnej z dziewięciu studni głębinowych w okolicy Piły wg zlecenia nr 333/Ek/07 wydanego przez Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu z dnia 25.05.2007r. Kalibrację układu pomiarowego wykonano w oparciu o standard o stężeniu 101 ppm helu sporządzonym przez firmę Linde Gas. W tabeli 28 zestawiono temperatury, stężenie tlenu dla próbek wody pobranych z ośmiu ujęć z okolic Piły oraz wysokości położenia obszaru zasilania, a w tabeli 29 podano otrzymane wyniki stężenia helu w badanych próbkach wraz z niepewnościami. Wyniki otrzymane metodą GC zostały wykorzystane w pracy doktorskiej mgr. Tomasza Kotowskiego (Kotowski, 2008)

Obliczone w oparciu o stężenia $^4He_{ex}$ wartości „wieku" wód wykazują niewielkie zróżnicowanie, co sugeruje brak dominującego przepływu poziomego w badanej mioceńskiej warstwie wodonośnej, przy dominującym zasilaniu przez pionowe przesiąkanie. W rezultacie wykonanych obliczeń wykonanych przez mgra Tomasza Kotowskiego otrzymano wysoką zgodność „wieku" wody obliczonego przy pomocy metody helowej i „wieku" wody obliczonego przy pomocy metody ^{14}C (Kotowski, 2008).

Tabela 28. Stężenia tlenu i temperatury mierzone na ujęciach wód z rejonu Piły oraz rzędne wysokościowe ujęć

Nr.	Data pobierania	Miejsce pobierania	Numery butli	Tlen [mg/l]	Temp. [°C]	Wysokość npm [m]
1	04.06.07	Białośliwie	10, 20	0,35	11	160
2	04.06.07	Wysoka	17, 9	0,3	9,8	160
3	04.06.07	Wysoka Mała	15, 6	0,26	11,3	160
4	04.06.07	Złotów	4, 11	0,2	10,5	160
5	04.06.07	Debrzno	1, 8	0,59	10	160
6	04.06.07	Spore	3, 16	0,79	11,6	180
7	05.06.07	Stara Wiśniewka	5, 19	0,15	10,3	160
8	05.06.07	Święta	7, 12	0,15	10,9	160
9	05.06.07	Śmiardowo Krajeńskie	13, 14	0,20	10,5	160

Tabela 29. Rezultaty oznaczeń stężeń helu w badanych ujęciach wód z okolic Piły wyrażone w 10^{-8} cm^3 STP/g, A_p = 317 mV·s oraz V_x =13 cm^3, V_G = 200 cm^3, Vp = 10 cm^3.

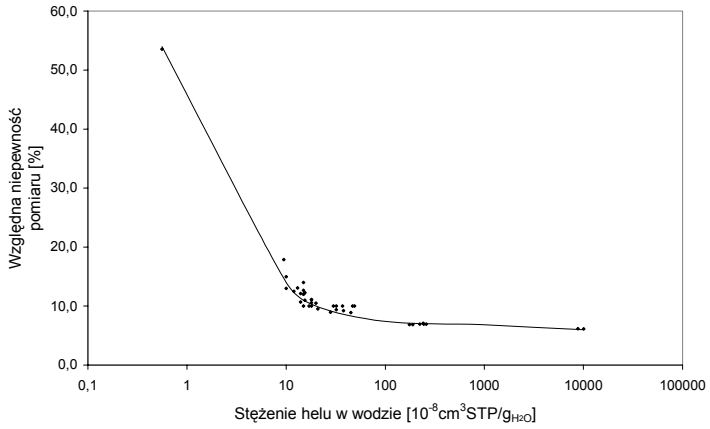
Nr.	Data analizy	Miejsce pobierania	A_{Gp} [mV·s]	C_{tot}	$\sigma(C_{tot})$	C_{ex}	$\sigma(C_{tot})/C_{tot}$ [%]
1	26,27.06.07	Białośliwie	5,1	15	1,8	9,2	12
			6,1	17	1,7	11,2	10
2	11,26.06.07	Wysoka	5,1	15	2,1	9,1	14
			6,7	18	2	12,1	11,1
3	25,28.06.07	Wysoka Mała	5,1	15	1,9	9,2	12,7
			7,8	20	2,1	14,2	10,5
4	20,27.06.07	Złotów	5,9	15,5	1,9	9,7	12,2
			5,3	14	1,7	8,2	12,1
5	18,26.06.07	Debrzno	4,7	12	1,5	6,2	12,5
			5	13	1,7	7,2	13
6	15,28.06.07	Spore	4,1	10	1,3	4,2	13
			3,7	9,5	2	3,7	21
7	25.06.07	Stara Wiśniewka	5,9	15,5	1,7	9,6	11
			4,1	10	1,5	4,1	15
8	11,18.06.07	Święta	5,1	15	1,8	9,2	12
			5,1	15	1,5	9,2	10
9	15.06.07	Śmiardowo Krajeńskie	6,7	18	1,9	12,2	10,5
			8	21	2,1	15,2	10

C_{tot} – całkowite stężenie helu w badanej próbce wody,
C_{exa} – stężenie helu wynikające z nadmiaru powietrza wynosi $1{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm^3 STP/g (wyliczone za pomocą wzoru (14)), nadmiar powietrza = 2,5 cm^3/l_{H2O} (Plummer i in., 1993),
C_{eq} – stężenie helu wynikające z równowagi wody z atmosferą na danej wysokości nad poziomem morza (npm) wynosi $4{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm^3 STP/g,
C_{ex} – stężenie helu otrzymane z badanej próbki pomniejszone o stężenie helu wynikające z nadmiaru powietrza i o stężenie helu wynikające z równowagi wody z atmosferą, czyli nadmiar helu wynikający jedynie z wieku wody,
κ – względny współczynnik wzbogacania próbki gazowej wynosi 0,42,
V_x – objętość helu wg wzoru (23), obliczenia w Dodatku C wzór (C.10).

6.5. Dyskusja wyników pomiarów

Zgodność z danymi z literatury otrzymanych wyników pomiarów stężenia helu w wodach z wapieni jurajskich z rejonu Krakowa (tabela 18, 19) pokazała, że opracowana chromatograficzna metoda nadaje się do pomiaru stężenia helu w wodach podziemnych, ponieważ uzyskane wyniki pomiarów zgadzają się w granicy niepewności pomiaru z dokładnymi pomiarami metodą spektrometrii mas.

Zmierzone stężenia helu w próbkach wody podziemnej z rejonu Piły, Zakopanego i Raciborza wykazują zróżnicowanie stężeń nadmiaru helu, wynika to ze stosunkowo niskiego stężenia helu w próbkach wody przekraczającego ok. 10-20 krotnie poziom wykrywalności chromatograficznej metody helowej, co wpływa na niepewność tych pomiarów. Zależność względnej niepewności pomiaru stężenia helu metodą wzbogacania próbki gazowej (przy użyciu standardu o stężeniu 101 ppm helu) w funkcji stężenia helu w badanych wodach podziemnych opracowaną metodą chromatograficzną przedstawia rysunek 39.



Rys. 39. Zależność względnej niepewności pomiaru stężenia helu metodą wzbogacania próbki V_G = 200cm^3 fazy gazowej w funkcji stężenia helu w badanych wodach podziemnych (z zastosowaniem standardu 101 ppm helu).

Widać, że wraz ze wzrostem stężenia helu w wodzie niepewność względna pomiaru maleje do poziomu 5,9%. Natomiast gdy badane stężenie helu w wodzie jest niskie, bliskie granicznej wykrywalności metody wynoszącej $1{,}1\cdot10^{-8}$cm^{3}STP/g$_{H2O}$, niepewność względna pomiaru jest bliska 54%. Dla niskich stężeń helu w próbkach wody otrzymany pik helu niewiele przekracza granice wykrywalności dla metody GC, co wiąże się z dużym błędem pomiaru powierzchni piku. Ze wzoru D.9 w Dodatku D, na niepewność masy dozowanej do pętli V_p, widać, że niepewność powierzchni piku bezpośrednio wpływa na niepewność masy dozowanej próbki gazowej, więc również na niepewność stężenia helu w fazie gazowej i w próbce wody.

Otrzymane rezultaty pomiarów stężeń helu w próbkach wód podziemnych z rejonu Buska Zdrój, Raciborza, Piły i Zakopanego (tabele 21, 24, 26, 29, rozdz. 6) wymagają interpretacji hydrogeologicznej. Dla wód podziemnych z otworu Dobrowoda G-1 oraz z Zakopanego-Szymoszkowa została ona wykonana w dokumentacji Państwowego Instytutu Geologicznego (Chowaniec i in., 2006; Chowaniec i in., 2007). Dla wód podziemnych z rejonu Piły interpretacja została wykonana przez mgra Tomasza Kotowskiego

z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, Zakład Geologii i Hydrogeologii w jego pracy doktorskiej pt.: „Chemizm wód podziemnych w regionalnym systemie krążenia wód podziemnych w zlewni Gwdy". Natomiast interpretacja wyników pomiarów dla wód podziemnych z rejonu Raciborza zostanie przeprowadzona w pracy doktorskiej mgra Konrada Miotlińskiego z Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, Wydział Nauk o Ziemi, Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej.

7. Wnioski

Celem pracy było opracowanie chromatograficznej metody oznaczania stężenia helu w wodach podziemnych. Znane dotąd metody oznaczania stężenia helu w wodach podziemnych oparte są na pomiarach z wykorzystaniem metod spektrometrii masowej. Takie pomiary są, niestety, bardzo drogie i niedostępne w Polsce, dlatego spróbowano rozwiązać ten problem stosując jako alternatywną, tańszą metodę chromatografii gazowej. Zastosowanie chromatografii gazowej do tego celu wymagało wyboru metody detekcji, doboru rodzaju kolumn analitycznych, ekstrakcji gazów z próbek wody i ich wzbogacenia. W ramach tych prac:

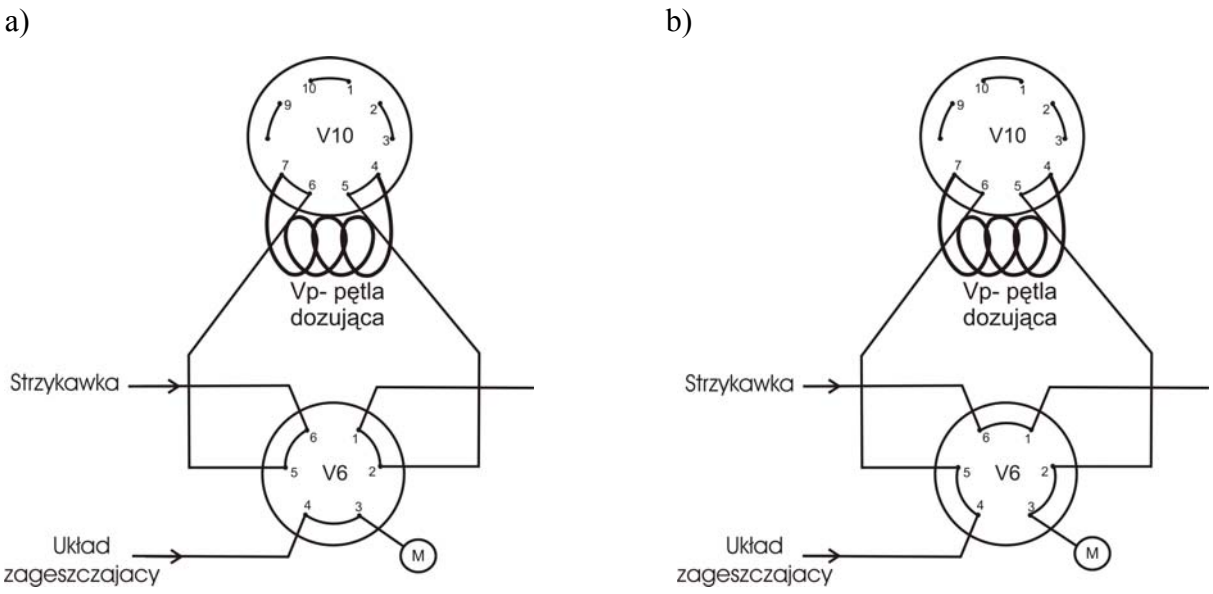
- zbadano przydatność detektora cieplno-przewodnościowego TCD do pomiarów stężenia helu w mieszaninach gazowych,
- opracowano zestaw kolumn chromatograficznych umożliwiających rozdzielenie pików helu i neonu, wybrano do tego celu kolumny pakowane wypełnione sitem cząsteczkowym typu 5A oraz węglem aktywnym,
- dobrano odpowiednie warunki i przetestowano metodę fazy nadpowierzchniowej (head space) ekstrakcji gazów z próbki wody podziemnej,
- opracowano taki system wzbogacający stężenie helu w analizowanej próbce gazowej, aby osiągnąć wymagany poziom detekcji helu dla detektora TCD.

W wyniku przeprowadzonych badań został opracowany chromatograficzny układ umożliwiający pomiar stężenia helu w wodach podziemnych. Zastosowanie detektora TCD oraz specjalnie skonstruowanego systemu wzbogacania stężenia helu umożliwiło ilościową analizę stężenia helu w wodach podziemnych na poziomie $1 \cdot 10^{-8} cm^3 STP/g_{H_2O}$ dla próbek wody o objętości 2,9l.

Opracowany układ pomiarowy przetestowano badając stężenie helu w wodach podziemnych z rejonu Krakowa, dla których istnieją dane z wcześniejszych pomiarów metodami spektrometrii masowej (Zuber i in., 2004), (tabela 19). Następnie, wykonano pomiary stężenia helu w wodach podziemnych z rejonu Buska Zdroju, Zakopanego, Raciborza oraz Piły. Otrzymane wyniki „wieku" wód podziemnych z rejonu Piły obliczone przy pomocy metody helowej wykazują zadowalającą zgodność z „wiekiem" wody obliczonej przy pomocy metody ^{14}C (Kotowski, 2008).

Oznaczanie stężenia helu w wodach podziemnych opracowaną metodą wymaga wykonania szeregu czynności związanych z prawidłowym pobraniem próbki wody, ekstrakcji gazów z wody, wzbogacenia stężenia helu oraz analizy chromatograficznej. Czynności te są czasochłonne. Rutynowe stosowanie opracowanej metody oznaczania stężenia helu w wodach podziemnych wymaga nakładów finansowych celem zautomatyzowania procedury analitycznej. Badania wykazują, że zachodzi potrzeba zabudowania opracowanego systemu pomiarowego w komercyjnym chromatografie gazowym oraz zwiększenie jego elastyczności przez zastosowanie zaworu V6 pozwalającego na szybkie ręczne przełączanie konfiguracji układu do analiz bezpośrednich i analiz z wzbogacaniem próbki (rys. 40).

Zastosowanie zaworu V6 do szybszego przełączania układu pomiarowego pomiędzy stanami „dozowanie bezpośrednie", a „dozowanie z zastosowaniem systemu wzbogacania", oraz standardu helu wykonanego z niepewnością poniżej 5% pozwoliłoby na uzyskanie niepewności pomiaru poniżej 6%.



Rys. 40. Schemat układu pomiarowego z możliwością ręcznego przełączania konfiguracji układu a) do analiz bezpośrednich; b) do analiz ze wzbogacaniem próbki.

Zastosowanie zaworu V6 pozwoli lepiej wykorzystać możliwości układu pomiarowego podczas analiz próbek o zróżnicowanym poziomie stężeń i podczas kalibracji. Zastosowanie układu pomiarowego w konfiguracji z układem wzbogacającym (rys. 40 b)) wymagane jest dla wód, w których stężenie helu jest mniejsze od $300 \cdot 10^{-8} cm^3 STP/g_{H_2O}$.

Zastosowanie manometru M w układzie pomiarowym pozwoli na bardziej dokładną ocenę czasu wzbogacania t_8 (rys. 25, tabela 12), kierując się wielkością podciśnienia w pułapce T2, a nie tylko czasem wzbogacania, który może ulegać zmianom w miarę zwiększania się w czasie oporów pneumatycznych pułapki na skutek degradacji w czasie struktury użytego węgla aktywnego.

8. Literatura

Aeschbach-Hertig W., Peeters F., Beyerle U., Kipfer K., 1999 – Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. Water Resour. Res. 35, s. 2779-2792.

Aeschbach-Hertig W., Peeters F., Beyerle U., Kipfer K., 2000 – Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. Nature 405, s. 1040-1044.

Aeschbach-Hertig W., Beyerle U., Peeters F., Kipfer R., 2001 – Excess air in groundwater as a potential indicator of past environmental changes. International Conference on the Study of Environmental Change Using Isotope Techniques, Vienna. IAEA, IAEA-CN-80/29, s. 34-36.

Aeschbach-Hertig W., Stute M., Clark J., Reuter R., Schlosser P., 2002 – A palaeotemperature record derived from noble gases in groundwater of the Aquia Aquifer (Maryland, USA). Geochim. Cosmochim. Acta 66, s. 797-817.

Andrews , J. N., Lee D. J., 1979 – Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and paleoclimatic trends. J. Hydrol., 41, 233-252.

Andrews , J. N., Goldbrunner J. E., Darling W. G., Hooker P., Wilson G. B., Youngman M. J., Echinger L., Rauert W., Stichler W., 1985 – A radiochemical, hydrochemical and dissolved gas study in the Molasse basin of Upper Austria. Earth Planet. Sci. Lett., 73, 317-332.

Andrews, J. N., 1989: Isotopes of noble gases as tracers in environmental studies, International Atomic Energy Agency, Vienna.

Andrews J. N., 1992 – Mechanisms for noble gas dissolution by groundwaters, Isotopes of noble gases as tracers in environmental studies, s. 87-100, IAEA, Wiedeń.

Beyerle U., 1999 - Groundwater dynamics Paleoclimate and Noble Gases, dissertation for the degree of doctor of natural sciences.

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 water samples, Environ. Sci. Technol., 34, 2042.

Benson B. B., Krause D. Jr., 1976 – Empirical laws for dilute aqueous of nonpolar gases, J. Chem. Phys., 64(2), s. 689-709.

Busenberg E., Plummer L. N., 1992 – Use of Chlorofluoromethanes (CCl_3 and CCl_2F_2) as hydrologic tracers and age-dating tools: Example – The alluvium and terrace system of Central Oklahoma, Water Resour. Res. 28, s. 2257-2283.

Castro M.C., Stute M., Schlosser P., 2000 – Comparison of ^4He ages and ^{14}C ages in simple aquifer systems: implications for groundwater flow and chronologies. Appl. Geochem. 15, s. 1137-1167.

Chowaniec J., Porwisz B., Olszewska B., Zuber A., 2006 - Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne ujęcia wód leczniczych Dobrowoda G-1 w miejscowości Dobrowoda. P.H. „ Hydropol" S.A. i PIG OK Kraków.

Chowaniec J., Bujakowski W., Graczyk S., Hołujach G., Kępińska B., Nagy S., Olszewska B., Pusz J. 2007 - Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne ujęcia

wód termalnych Szymoszkowa GT-1 w miejscowości Zakopane. IGSMiE PAN i PIG OK, Kraków, 149.

Clarke W. B., Jenkins W. J., Top Z., 1976 – Determination of tritium by mass spectrometric measurements of ^{3}He. J. Appl. Radiat. Isotopes, 27, s. 515-522.

Drozd J., Novak J., 1979 – Headspace gas analysis by gas chromatography, J. Chromatogr., 165, s. 141-165.

Gill A. E., 1982 – Atmosphere-Ocean Dynamics. Academic Press, San Diego. s. 662.

Heaton T.H.E., Vogel J.C., 1981 – 'Excess air' in groundwater. J. Hydrol. 50, s. 201-216.

Instrukcja obsługi detektora cieplno-przewodnościowego – Microvolume Thermal Conductivity Detector Instruction Manual, VICI, Valco Instruments Co. Inc.

Kotowski T., 2008 - Chemizm wód podziemnych w regionalnym systemie krążenia wód podziemnych w zlewni Gwdy. Praca doktorska. Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń.

Lasa J., (red.) 1976 – Detekcja i ilościowa interpretacja wyników pomiarów w chromatografii gazowej, PAN Ossolineum.

Lasa J., Śliwka I., 2006 – Detektory w chromatografii gazowej i niektóre ich zastosowania w analizach śladowych, Kraków.

Lide D. R., (ed), 1994, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton.

Mamyrin B. A., Tolstikhin I. N., Khabavin L. V., 1979 – ^{3}He/^{4}He ratios in earthquake forecasting. Geochem. Int., 16, 42-44.

Mochalski P., 2003 – Chromatograficzna metoda oznaczania Ar, Ne, i N_2. Praca dyplomowa na stopień doktora nauk fizycznych. Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków.

Mochalski P., 2007 – informacja ustna.

Nagao K., Takaoka N., Wasita H., Matsuo S., Furii N., 1980 – Isotopic composition of rare gases in Matsushiro earthquake fault region. Geochem. J., 14, 63-69.

Namieśnik J., 1984 – Generation of standard gaseous mixtures. J. of Chromatography, 300, 79- 108.

Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., 1998 – Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska. PWN Warszawa.

Ogino H., Aomura Y., 1989. Determination of trace impurities in high – purity oxygen by gas chromatography with photoionization detection. Anal. Chem. 61, 2237-2240.

Ogino H., Aomura Y., T. Seki, 1991. Gas chromatographic determination of trace impurities in high – purity Nitrogen using hydrogen storage alloys as a nitrogen adsorbent. Anal. Chem. 63, 1376-1379.

Opoka M., 2003 – Chromatograficzna metoda oznaczania sześciofluorku siarki (SF_6), freonów F-11 i F-12 w wodzie. Praca dyplomowa na stopień doktora nauk fizycznych. Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków.

Ozima M., Podosek F.A., 1983 – Noble Gas Geochemistry. Cambridge Univ. Press.

Pazdro Z., Kozerski B., 1990 – Hydrogeologia ogólna, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.

Plummer L. N., Michel R. L., Thurman E. M., Glynn P. D., 1993 – Environmental tracers for age dating young ground water w Alley W. M. (ed), Regional Ground-Water Quality, Van Nostrand Reinhold, New York, s. 255-294.

Pusz J., I. Grombik, P. Mochalski, J. Lasa, I. Śliwka, 2006 - Application of gas chromatographic method in helium concentration measurements in groundwater for hydrological purposes, – Book of abstracts Annex, Szczyrk.

Pusz J., Lasa J., Śliwka I., 2007 – Metoda chromatografii gazowej w pomiarach stężenia helu w wodach podziemnych. XIII Sympozjum Współczesne problemy hydrogeologii, Krynica, ISDN-13 978-83-88927-16-4, s.303.

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, s. 1805-1813.

Stute M., Sonntag C., Deak J., Schlosser P., 1992 – Helium in deep circulating groundwater in the Great Hungarian Pain: Flow dynamics and crustal and mantle helium fluxes. Geochim. Cosmochim. Acta, 56, 2051-2067.

Stute M., Schlosser P., 2000 – Atmospheric noble gases. (w) Environmental Tracers in Subsurface Hydrology (red. Cook P.G., Herczeg A.L.). Kluwer Academic Publ., Boston, 349-378.

Sugisaki R., Hiroshi T., Kawabe I., and Miyazaki H., 1981 - Simplified gas chromatographic analysis of H_2, He, Ne, Ar, N_2 and CH_4 in subsurface gases for seismo- geochemical studies, Chemical Geology, 36, 217-226.

Sugisaki R., Takeda H., Kawabe I., Miyazaki H., 1982 – Simplified gas chromatographic analysis of H_2, *He, Ne, Ar,* N_2 and CH_4 in subsurface gases for seismo-geochemical studies, Chem. Geol., 36, s. 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.

Szczeniowski Sz., 1964 – Fizyka doświadczalna. Cześć II Ciepło i fizyka cząsteczkowa. PWN.

Śliwka I., Rotocki P., Broś E., Lasa J., 1983 – Analiza ilościowa metodą „Head Space", Chem. Anal. (Warsaw), 28, s. 3-19.

Śliwka I., Lasa J., 2000 – Optimisation of the head-space method in measurements of SF_6 concentration in water. Chemia Analityczna 45, s. 59-72.

Śliwka I., 2003 - . Raport IFJ PAN Nr 1924/AP – Detektor wychwytu elektronów – podstawy teoretyczne i przykłady zastosowań. Rozprawa habilitacyjna.

Śliwka I., Lasa J., Zuber A., Opoka M., Jackowicz-Korczyński M., 2004 – Headspace extraction method for simultaneous determination of SF_6, CCl_3F, CCl_2F_2 and CCl_2FCClF_2 in water. Chemia Analityczna 49, s. 535-549.

Taylor J. R., 1982 – An introduction to error analysis. Oxford University Press.

Top Z., Eismont W.C., Clarke W.B., 1987 – Helium isotope effect and solubility of helium and neon in destilled water and seawater. Deep-Sea Res., 34(7), s. 1139-1148.

Torgersen T., Clarke W. B., 1985 – Groundwater dating with helium isotopes. I. An evaluation of sources and the continental flux of crustal ^{4}He in the Great Artesian Basin. Australia. Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 1211-1218.

Torgersen T., 1989 – Terrestrial helium degassing fluxes and the atmospheric helium budget: Implications with respect to the degassing processes of continental crust. Chem. Geol. (Isotope Geosci. Sect.). 79, 1-14.

Weiss R. F., 1970 – The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater, Deep-Sea Res., 17, s. 721-735.

Weiss R. F., 1971 – Solubility of Helium and Neon in Water and Seawater, Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 16, No. 2, s. 235-241.

Wilson G. B., McNeill G. W., 1997 – Noble gas recharge temperatures and the excess air component, Appl. Geochem., 12, s. 747-762.

Zieliński E., 1961 – Praktyczne aspekty oznaczania helu i neonu metodą chromatograficzną, Chem. Anal., 6, s. 787-790.

Zimniak A., Rabiej S., Pielesz A., Szymczyk T., 2003 - Tablice matematyczne- fizyczne-chemiczne- astronomiczne, – Bielsko Biała wyd PARK, ISBN 83-7266-161-8.

Zuber A., Weise S.M., Motyka J., Osenbrück K., Różański K., 2004 – Age and flow pattern of roundwater 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 badaniach hydrogeologicznych – poradnik metodyczny. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.

http://water.usgs.gov/lab/dissolved-gas/lab/helium.html

Dodatek A – Metodyka kalibracji układu chromatograficznego

Do metod kalibracji układu chromatograficznego zaliczamy (Namieśnik, 1984; Lasa, Śliwka, 2006):

- metoda kolejnego rozcieńczania,
- metoda rozcieńczalnika eksponencjalnego,
- metoda wzorców dyfuzyjnych,
- metoda ciśnieniowa,
- metoda grawimetryczna.

Poniżej opisano wybrane metody kalibracji stosowane podczas realizacji pracy.

Metoda kolejnego rozcieńczania (Lasa, Śliwka, 2006) polega na kilkukrotnym rozcieńczaniu gazowej mieszaniny wyjściowej. Pierwszym etapem jest sporządzenie gazowej mieszaniny wyjściowej. Do naczynia o objętości V_A wypełnionego argonem wprowadza się objętość V_S czystego helu o gęstości d = 0,1785 kg/m^3. W ten sposób otrzymuje się wyjściowe stężenie wzorca C_0 do dalszych rozcieńczeń. Stężenie C_0 wynosi

$$C_0 = d \cdot \frac{V_S}{V_A}. \tag{A.1}$$

Następnie objętość V_s mieszaniny argonu z helem o stężeniu C_0 helu wprowadzamy strzykawką do następnego naczynia wypełnionego argonem. Uzyskujemy w ten sposób stężenie wzorca niższe od stężenia C_0. Postępując dalej w ten sam sposób rozcieńczamy kolejne mieszaniny. Jeżeli procedurę przeprowadzimy i razy, wówczas końcowe stężenie helu wyniesie

$$C_i = C_0 \cdot \left(\frac{V_S}{V_A} \right)^i, \tag{A.2}$$

gdzie:

i – jest krotnością rozcieńczania, V_A – objętość argonu w naczyniu, [cm^3].

W miarę wykonania poszczególnych etapów rozcieńczania należy maksymalną niepewność systematyczną ΔC_i rozcieńczania rośnie, gdyż niepewności poszczególnych operacji kumulują się.

Dla i = 4 niepewność wykonania wzorca wynosi około 15%, a dla i = 6, niepewność wynosi 30% (Lasa, 1976). Wzór określający maksymalną niepewność systematyczną (ΔC_i), metody kolejnego rozcieńczania, ma postać:

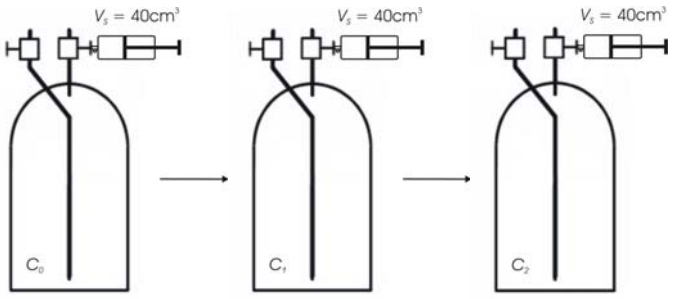
$$\frac{\sigma C_i}{C_i} = \left|\frac{\sigma C_0}{C_0}\right| + i \cdot \left(\left|\frac{\sigma V_S}{V_S}\right| + \left|\frac{\sigma V_A}{V_A}\right| \right), \tag{A.3}$$

gdzie

$$\frac{\sigma C_0}{C_0} = \left|\frac{\sigma V_S}{V_S}\right| + \left|\frac{\sigma V_A}{V_A}\right| + \left|\frac{\sigma d}{d}\right|, \tag{A.4}$$

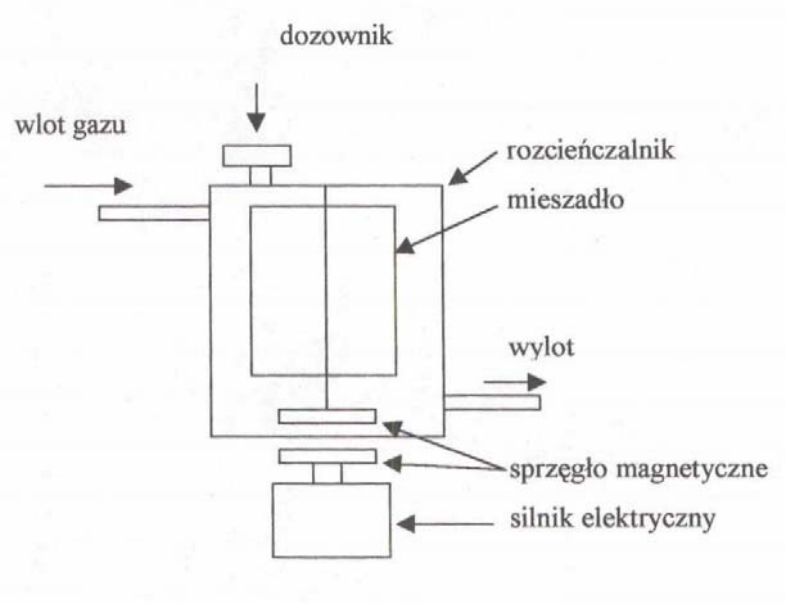
przy czym w praktyce poszczególne operacje wykonywane są z następującą precyzją:
σV_A = 1 cm^3 - precyzja określenia objętości naczynia, w którym sporządzano wzorzec,
σV_S = 0,1 cm^3 - precyzja określenia objętości wprowadzanego wzorca do kolejnego naczynia z argonem,
σd = 1,785·10^{-6} [g/cm^3] - precyzja gęstości helu.

W pracy wykonywano standardy w butlach szklanych o objętości V_A = 2600 cm^3. Standard o stężeniu C_0 = 15385±399 (2,6%) ppm helu wykonano wprowadzając objętość V_S = 40 cm^3 czystego helu do butli wypełnionej argonem. Następnie wprowadzając objętość V_S = 40 cm^3 standardu o stężeniu C_0 = 15385 ppm helu do drugiego naczynia o objętości 2600 cm^3 wypełnionego argonem otrzymano standard o stężeniu C_1 = 237±12 (5%) ppm helu. W trzecim etapie wprowadzono V_S = 40 cm^3 standardu o stężeniu C_1 = 237 ppm helu do kolejnego naczynia wypełnionego argonem i w ten sposób otrzymano standard o stężeniu C_2 = 3,6±0,2 (7%) ppm helu. Kolejne etapy postępowania przy sporządzaniu wzorca za pomocą metody kolejnego rozcieńczania obrazuje rysunek A.1.



Rys. A.1. Kolejne etapy postępowania przy sporządzaniu wzorca za pomocą metody kolejnego rozcieńczania.

Metodę rozcieńczalnika eksponencjalnego (Namieśnik, Jamrógiewicz, 1998; Lasa, Śliwka, 2006) stosuje się do sporządzania mieszanin w szerokim zakresie stężeń dla związków gazowych i cieczy o niskiej temperaturze wrzenia. Istotą tej metody jest zjawisko sukcesywnego spadku stężenia próbki wprowadzonej do określonej objętości *V*, przez którą przepływa gaz o wydatku *u*. Rozcieńczalnik składa się z naczynia szklanego wyposażonego w dozownik i zawierającego wewnątrz mieszadło napędzane silnikiem elektrycznym przez sprzęgło magnetyczne. Schemat rozcieńczalnika przedstawiono na rysunku A.2.



Rys. A.2. Schemat rozcieńczalnika eksponencjalnego.

Gaz przepuszczany przez naczynie jest zwykle tego samego rodzaju jak gaz nośny stosowany w układzie chromatograficznym. Do naczynia wprowadza się masę m_0 związku dla którego chcemy przeprowadzić kalibrację detektora. Przy założeniu idealnego mieszania w objętości *V* naczynia rozcieńczalnika powstaje w nim początkowe stężenie wynoszące

$$C_0 = \frac{m_0}{V}. \tag{A.5}$$

W wyniku przepływu gazu przez rozcieńczalnik, stężenie w gazie opuszczającym go maleje w czasie według zależności

$$C(t) = C_0 \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}, \tag{A.6}$$

gdzie:

$C(t)$ – zmienne w czasie stężenie, [g/cm^3],

$t = i \cdot t_d$; t_d – czas pomiędzy dozowaniami, [min],

$\tau = V/u$ – stała czasowa rozcieńczalnika, [min],

u – wydatek gazu płynącego przez rozcieńczalnik, [cm^3/min].

Łącząc wyjście rozcieńczalnika z dozownikiem chromatografu i dozując zmienne w czasie stężenie związku opuszczającego rozcieńczalnik w znanych momentach czasu mierzonych od momentu wprowadzenia masy m_0 można otrzymać zależność sygnału od masy związku kalibrującego. Masa związku (m_d) wprowadzanego do chromatografu, którego dozownik wyposażony jest w pętlę dozującą o objętości V_p wynosi:

$$m_d = C(t) \cdot V_p . \tag{A.7}$$

Niepewność systematyczną $\sigma C(i)$ kalibracji metodą rozcieńczalnika ekspotencjalnego określa wzór:

$$\frac{\sigma C}{C}(i) = \left|\frac{\sigma C_0}{C_0}\right| + \left|\frac{\sigma t}{\tau}\right| + i \cdot \left|\frac{t}{\tau}\right| \cdot \left|\frac{\sigma t}{\tau}\right| \tag{A.8}$$

$$\text{oraz } \frac{\sigma C}{C} = \left|\frac{\sigma m_0}{m_0}\right| + \left|\frac{\sigma V}{V}\right|, \tag{A.9}$$

$$\frac{\sigma \tau}{\tau} = \left|\frac{\sigma V}{V}\right| + \left|\frac{\sigma p_r}{p_r}\right| + \left|\frac{\sigma t_s}{t_s}\right|, \tag{A.10}$$

gdzie:

σV = 1 cm^3 - precyzja określenia objętości rozcieńczalnika,

σp_r = 0,1 cm^3 - precyzja pomiaru objętości przepływomierza,

σt_s = 0,2 s - precyzja pomiaru czasu stoperem podczas pomiaru przepływu gazu przez przepływomierz,

σt = 1 s - precyzja pomiaru czasu między dozowaniami.

W sytuacji, gdy czas dozowania jest wielokrotnością stałej czasowej rozcieńczalnika, niepewność i-tego stężenia opuszczającego dozownik wynosi

$$\frac{\sigma C}{C}(i) = \left|\frac{\sigma C_0}{C_0}\right| + i \cdot \left(\left|\frac{\sigma t}{\tau}\right| \cdot \left|\frac{\sigma \tau}{\tau}\right|\right). \tag{A.11}$$

Natomiast niepewność systematyczna σm_d dozowanej masy (m_d) do chromatografu wynosi

$$\frac{\sigma m_d}{m_d} = \left|\frac{\sigma C}{C}(i)\right| + \left|\frac{\sigma V_p}{V_p}\right|. \tag{A.12}$$

Stężenie na wyjściu rozcieńczalnika eksponencjalnego dla czasu t równego wielokrotności jego stałej czasowej przedstawia tabela A.1. Tabela A.1 przedstawia również przykładowe

dane stężeń helu w czasie dla kalibracji układu metodą rozcieńczalnika eksponencjalnego wykonywanych podczas realizacji pracy. Układ kalibrowano tą metodą dla stężenia C_0 = 4167±434 ppm helu oraz dla stężenia C_0 = 20833±503 ppm helu. W celu uzyskania mieszaniny wyjściowej o stężeniu C_0 = 4167 ppm helu, wprowadzano strzykawką 1 cm^3 czystego helu do rozcieńczalnika o objętości V = 240 cm^3. Natomiast, aby uzyskać mieszaninę wyjściową o stężeniu C_0 = 20833 ppm helu, wprowadzano strzykawką 5 cm^3 czystego helu do rozcieńczalnika o objętości V = 240 cm^3.

Tabela A.1. Stężenie na wyjściu rozcieńczalnika eksponencjalnego dla czasu *t* równego wielokrotności jego stałej czasowej

Czas	Stężenie	C_0 = 4167±434 [ppm]	$\sigma C_0 / C_0$ [%]	C_0 = 20833±503 [ppm]	$\sigma C_0 / C_0$ [%]
$t = \tau$	$C_1=0{,}367 \cdot C_0$	C_1=1529±195,7	12,8	C_1=7646±367	4,8
$t = 2 \cdot \tau$	$C_2=0{,}135 \cdot C_0$	C_2 = 562±85,3	15,2	C_2=2812±202	7,2
$t = 3 \cdot \tau$	$C_3=0{,}49 \cdot 10^{-1} \cdot C_0$	C_3=204±35,8	17,6	C_3=1021±97,7	9,6
$t = 4 \cdot \tau$	$C_4=0{,}18 \cdot 10^{-1} \cdot C_0$	C_4=75±15	20,0	C_4=375±44,8	12,0
$t = 5 \cdot \tau$	$C_5=0{,}773 \cdot 10^{-2} \cdot C_0$	C_5=32±7,1	22,3	C_5=161±23,1	14,3
$t = 6 \cdot \tau$	$C_6=0{,}247 \cdot 10^{-2} \cdot C_0$	C_6=10±2,5	24,7	C_6=51±8,5	16,7
$t = 7 \cdot \tau$	$C_7=0{,}911 \cdot 10^{-3} \cdot C_0$	C_7=4±1,1	27,1	C_7=19±3,6	19,1
$t = 8 \cdot \tau$	$C_8=0{,}335 \cdot 10^{-3} \cdot C_0$	C_8=1,4±0,4	29,5	C_8=7±1,5	21,5
$t = 9 \cdot \tau$	$C_9=0{,}123 \cdot 10^{-3} \cdot C_0$	C_9=0,5±0,16	31,9	C_9=2,6±0,6	23,9

W pracy stosowano przedstawione powyżej metody kalibracji. Jednak brak wystarczającej powtarzalności metody rozcieńczalnika eksponencjalnego oraz duże niepewności, przy wykonywaniu wzorców przy kolejnych rozcieńczaniach, sprawiły, że w pracy postanowiono ostatecznie kalibracje układu dokonywać przy użyciu standardu helu o stężeniu

C_{ST} = 101 ppm. Dozowano ten standard do układu pomiarowego pętlami o różnej objętości. Korzystano również z pierwszego etapu metody kolejnego rozcieńczania do wykonania wzorca o dużym stężeniu helu (rozdz. 5.1.1 i 5.1.2).

Dodatek B – Metoda fazy nadpowierzchniowej

B.1. Matematyczny opis statycznej metody fazy nadpowierzchniowej.

Matematyczny opis metody fazy nadpowierzchniowej można uzyskać dokonując bilansu mas analizowanego składnika w stanach B i D (rys 19). W stanie B cała masa analizowanego gazu znajduje się w fazie ciekłej (m_{L0}). W stanie D nastąpił podział gazu pomiędzy fazę gazową (m_L) i ciekłą (m_G) (Śliwka i in., 1983)

$$m_{L0} = m_L + m_G . \tag{B.1}$$

Oznaczając początkowe stężenie gazu w fazie ciekłej jako C_{L0} $\left[\frac{g}{cm^3{}_{H_2O}}\right]$, a końcowe stężenia w fazie gazowej i ciekłej odpowiednio jako C_G $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$ i C_L $\left[\frac{g}{cm^3{}_{H_2O}}\right]$ równanie (B.1) można zapisać w postaci

$$C_{L0} \cdot V_L = C_L \cdot V_L + C_G \cdot V_G . \tag{B.2}$$

Przekształcając równanie (B.2) można wyznaczyć zależność początkowego stężenia gazu w fazie ciekłej od jego stężenia w fazie gazowej po uzyskaniu stanu równowagi termodynamicznej

$$C_{L0} = C_G \cdot (K_{LG} + r), \tag{B.3}$$

gdzie: r - stosunek objętości fazy gazowej do fazy ciekłej

$$r = \frac{V_G}{V_L}, \tag{B.4}$$

K_{LG} - współczynnik podziału substancji pomiędzy fazę gazową i ciekłą

$$K_{LG} = \frac{C_L}{C_G}. \tag{B.5}$$

Współczynnik K_{LG} w równaniu (B.3) jest zależny od temperatury i zasolenia wody. W literaturze najczęściej rozpuszczalność gazów w wodzie jest opisywana współczynnikiem Bunsena β(T,S). Dla wielu gazów wartości tego współczynnika dla szerokiego zakresu temperatur wody zostały uzyskane eksperymentalnie. W związku z tym wygodnie jest wyznaczyć stałą K_{LG} przy pomocy β. Współczynnik Bunsena wiąże stężenia gazu w fazie gazowej i ciekłej w następujący sposób (Mochalski, 2003):

$$C_L^* = \beta \cdot \frac{P}{P_0} \cdot z', \tag{B.6}$$

gdzie: C_L^* - stężenie gazu w cieczy $\left[\frac{cm^3}{cm^3_{H_2O}}\right]$, P - ciśnienie gazu nad cieczą [Pa], P_0 – ciśnienie normalne 1013,25 [hPa], z' – ułamek objętościowy gazu w fazie gazowej.

Zależność między C_L a C_L^* ma postać

$$C_L = \frac{M}{V_0} \cdot C_L^*, \tag{B.7}$$

gdzie: M – masa molowa gazu [g], V_0 – objętość molowa gazu w warunkach normalnych [cm^3].

Natomiast C_G i z' łączy zależność

$$C_G = \frac{M}{V_0} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot z', \tag{B.8}$$

gdzie:

P_0 i T_0 - odpowiednio ciśnienie i temperatura gazu w warunkach normalnych,

P i T – ciśnienie i temperatura gazu.

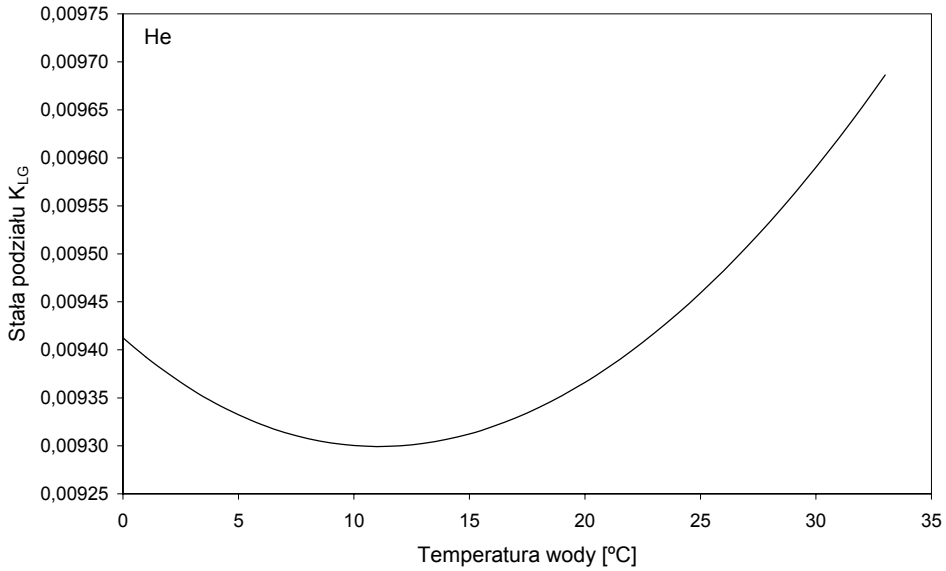
Z równań (B.5-B.8) można wyznaczyć wartość stałej K_{LG} znając wartość współczynnika Bunsena:

$$K_{LG} = \beta \cdot \frac{T}{T_0}, \tag{B.9}$$

Wartości stałej podziału K_{LG} w zależności od współczynnika Bunsena β i temperatury podane są w tabeli B.1 oraz pokazane na rysunku B.1.

Tabela C.1. Wartości stałej podziału K_{LG} w zależności od współczynnika Bunsena β i temperatury dla helu.

T [ºC]	β	K_{LG}	T [ºC]	β	K_{LG}	T [ºC]	β	K_{LG}
0	0,00941	0,00941	11	0,00894	0,00930	22	0,00870	0,00940
1	0,00936	0,00939	12	0,00891	0,00930	23	0,00869	0,00942
2	0,00931	0,00937	13	0,00888	0,00930	24	0,00868	0,00944
3	0,00926	0,00936	14	0,00885	0,00931	25	0,00867	0,00946
4	0,00921	0,00934	15	0,00883	0,00931	26	0,00866	0,00948
5	0,00916	0,00933	16	0,00880	0,00932	27	0,00865	0,00951
6	0,00912	0,00932	17	0,00878	0,00933	28	0,00865	0,00953
7	0,00908	0,00931	18	0,00876	0,00934	29	0,00864	0,00956
8	0,00904	0,00931	19	0,00874	0,00935	30	0,00864	0,00959
9	0,00901	0,00930	20	0,00873	0,00937	31	0,00864	0,00962
10	0,00897	0,00930	21	0,00871	0,00938	32	0,00864	0,00965



Rys. B.1. Wartości stałej podziału K_{LG} w zależności od współczynnika Bunsena β i temperatury dla helu.

Uwzględniając zależność (B.9) w równaniu (B.3) otrzymamy

$$C_{L0} = C_G \cdot (\beta \cdot \frac{T}{T_0} + r). \tag{B.10}$$

Znając temperaturę, w jakiej doszło do wytworzenia równowagi termodynamicznej, objętości fazy gazowej i ciekłej w naczyniu pomiarowym oraz oznaczając stężenie substancji w fazie gazowej C_G można wyliczyć początkowe stężenie substancji w wodzie.

B.2. Optymalizacja metody fazy nadpowierzchniowej ekstrakcji helu z wody

Ekstrakcję helu z próbek wody wykonywano metodą fazy nadpowierzchniowej, którą opisano w rozdziale 5.5. Optymalizacja tej metody polegała na dobraniu odpowiedniej objętości fazy gazowej, do której następowało wydzielenie gazów z wody oraz objętości fazy ciekłej (Śliwka, Lasa, 2000).

Korzystając z równania (B.3) oraz (B.4) i wiedząc że stężenie helu w fazie gazowej wynosi

$$C_G = \frac{m_G}{V_G}, \tag{B.11}$$

gdzie: m_G – masa helu w fazie gazowej,
otrzymujemy zależność określającą masę wydzielonego helu z wody do fazy gazowej:

$$m_G = C_{L0} \cdot \frac{(V_N - V_G) \cdot V_G}{K_{LG} \cdot (V_N - V_G) + V_G}, \tag{B.12}$$

gdzie: $V_N = V_L + V_G$.

Dzieląc obustronnie równanie (B.12) przez C_{L0} i V_N otrzymamy stosunek masy helu, m_G, wydzielonej do fazy gazowej, do całkowitej masy m_{L0}, która jest zawarta w próbce wody:

$$\frac{m_G}{m_{L0}} = \frac{(V_N - V_G) \cdot V_G}{V_N \cdot [K_{LG} \cdot (V_N - V_G) + V_G]}, \tag{B.13}$$

gdzie $m_{L0} = V_N \cdot C_{L0}$.

Prawą stronę równania (B.13) traktujemy jako funkcję zmiennej V_G i wyznaczamy jej maksimum. Stosunek mas będzie największy, wtedy gdy

$$V_G = V_{Gopt} = V_N \cdot \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}. \tag{B.14}$$

Natomiast zależność, która określa stosunek maksymalnej masy helu (m_{Gopt}) wydzielonej do fazy gazowej, do masy helu zawartej w wodzie przed ustaleniem się równowagi termodynamicznej (m_{L0}) możemy wyrazić wzorem

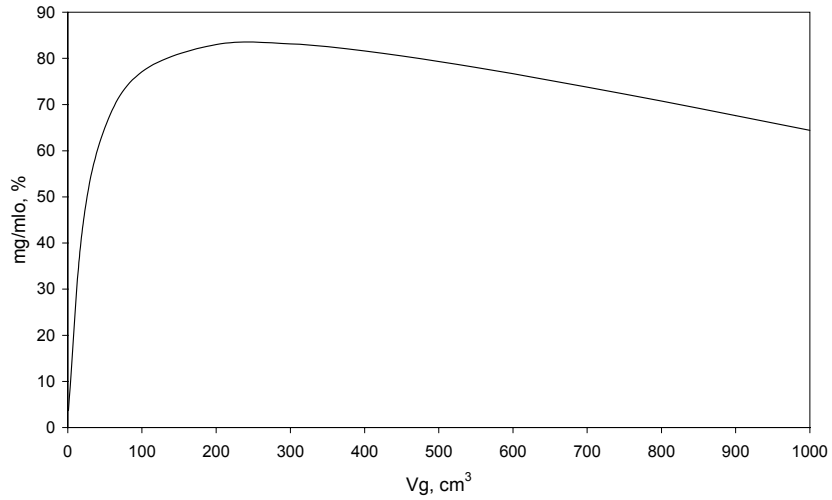
$$\frac{m_{Gopt}}{m_{L0}} = \frac{1}{(1+\sqrt{K})^2}\,. \tag{B.15}$$

Z powyższego równania dla stałej podziału dla helu wynoszącej K_{LG} = 0,0093 stosunek m_{Gopt}/m_{L0} wynosi 0,83 Stosując optymalną objętość fazy gazowej i prowadząc ekstrakcję w temperaturze 15°C możemy z wody wydzielić 83% helu.

Stosunek objętości fazy gazowej V_G do fazy ciekłej V_L w naczyniu pomiarowym oznaczonym przez *r* posiada optymalną wartość wyrażoną przez zależność (Śliwka, Lasa, 2000)

$$r_{opt} = \frac{V_{Gopt}}{V_{Lopt}} = \sqrt{K}\,. \tag{B.16}$$

Graficzna postać równania (B.13) została przedstawiona na rysunku B.2 dla stałej podziału K_{LG} = 0,0093 o objętości naczynia pomiarowego równej V_N = 2900 cm^3.



Rys. B.2. Zależność wydzielonej masy helu z wody (%) od objętości fazy gazowej dla naczynia pomiarowego o objętości V = 2900 cm^3.

Objętości fazy gazowej, które dawały wydzielenie się powyżej 80% helu z wody to objętości z zakresu 150 cm^3 - 400 cm^3, przy czym objętość optymalna V_{Gopt} = 256 cm^3.
W pomiarach stężenia helu w wodach podziemnych opracowaną metodą używano objętości fazy gazowej równej 200 cm^3. Objętość ta dawała zadowalające wyniki dla wód powierzchniowych. W wodach podziemnych stężenie helu jest wyższe niż stężenie helu w wodach powierzchniowych, dlatego postanowiono w metodzie fazy nadpowierzchniowej na wytwarzać fazy gazowej o objętości V_G = 200 cm^3.

Dodatek C

Metodyka obliczeń stężenia helu w wodzie

Metodyka obliczeniowa obejmuje wyliczenie stężenia helu w fazie gazowej wytworzonej w naczyniu pomiarowym, a następnie wyliczenia stężenia helu w wodzie podziemnej. Do tego celu jest potrzebne wcześniejsze wykalibrowanie układu pomiarowego przez wykonanie czynności takich jak przy pomiarach próbek gazowych z użyciem standardu (rozdz. 5.1.1).

A. Obliczenie stężenia helu w wodzie podziemnej

Stężenie C_{L0} helu w wodzie podziemnej określa zależność:

$$C_{L0} = C_G \cdot (K_{LG} + r), \tag{C.1}$$

gdzie:

C_{Lo} - jest poszukiwanym, nieznanym stężeniem helu w wodzie podziemnej [g/cm^3],

C_G - jest nieznanym stężeniem helu zmierzonym w fazie gazowej wyekstrahowanej z pojemnika metalowego [g/cm^3],

K_{LG} - jest stałą podziału określoną jako stosunek objętości helu w cm^3 fazy ciekłej [cm^3 $_{helu}$/cm^3 $_{H2O}$] do objętości helu w cm^3 fazy gazowej [cm^3$_{helu}$/cm^3$_{gazu}$], wyrażonej wzorem

$$K_{LG} = \exp\left[A_1 - \ln T_0 - A_3 \cdot \ln(100) + (1 + A_3) \cdot \ln T + A_2 \cdot \left(\frac{100}{T} \right) \right], \tag{C.2}$$

gdzie wartości stałych A_1, A_2 oraz A_3 podane są w tabeli 1, a r jest stosunkiem objętości fazy gazowej V_G do fazy ciekłej V_L w naczyniu metalowym o pojemności V_N podczas ekstrakcji gazów z wody, a także

$$r = \frac{V_G}{V_L} = \frac{V_G}{V_N - V_G}. \tag{C.3}$$

Wartość stałej podziału dla helu i wód powierzchniowych o temperaturze 10^{o}C wynosi 0,0093 cm^{3}STP/g.

Dla naczynia metalowego o objętości V_N = 2,9 l wypełnionego gazem fazy nadpowierzchniowej o objętości V_G = 200 cm^3, parametr r ma wartość równą 0,074.

B. Analiza ze wzbogacaniem próbki gazowej

a) nieznane stężenie C_G helu w próbce gazowej (we wzorze C.1) pobranej z fazy nadpowierzchniowej w układzie wzbogacającym oblicza się ze wzoru

$$C_G = \frac{m_G}{V_G} \quad , \tag{C.4}$$

gdzie:

m_G – całkowita masa helu w dozowanej próbce gazowej [g],

V_G – objętość fazy gazowej podczas ekstrakcji gazów z wody, V_G = 200 cm^3.

Całkowitą masę helu w dozowanej próbce gazowej oblicza się ze wzoru

$$m_G = m_{Gp} + C_{Gp} \cdot V_x , \tag{C.5}$$

gdzie:

m_{Gp} – masa helu w pętli dozującej, oblicza się ją na podstawie krzywej kalibracji (rozdz. 5.1.2),

V_x – nieznana objętość wynikająca z zastosowanej metody wzbogacania helu z fazy nadpowierzchniowej próbki wody [cm^3],

$$m_{Gp} = \frac{A_{Gp}}{S_d}, \tag{C.6}$$

gdzie:

A_{Gp} – powierzchnia piku dla nieznanej próbki gazowej z fazy nadpowierzchniowej [mV·s]

S_d – czułość detekcji detektora TCD [mV·s/ng].

Powierzchnię piku wyraża się wzorem

$$A_{Gp} \approx 1{,}065 \cdot h_{Gp} \cdot w_{Gp1/2}, \tag{C.7}$$

gdzie:

h_{Gp} – wysokość piku dla zadozowanej masy helu m_{Gp} [mV],

$w_{Gp1/2}$ – szerokość połówkowa piku dla zadozowanej masy helu m_{Gp} [s].

Stężenie C_{Gp} dozowanej próbki we wzorze (C.5) w pętli dozującej V_p oblicza się ze wzoru

$$C_{Gp} = \frac{m_{Gp}}{V_p}. \tag{C.8}$$

Natomiast nieznana objętość V_x jest określana w oddzielnym eksperymencie opisanym poniżej.

b) Objętość V_x we wzorze C.5 oblicza się przeprowadzając analizę standardu helu w układzie wzbogacania próbki. Można ją obliczyć z bilansu masy dla dozowanej objętości $V_S = V_G = 200$ cm^3 standardu o stężeniu C_{ST} zgodnie z procedurą wzbogacania wg równania

$$m_c = C_p \cdot V_p + C_p \cdot V_x, \tag{C.9}$$

gdzie:

m_c – znana masa wprowadzonego helu (standardu) do układu wzbogacania [g],

C_p – stężenie helu w pętli dozującej V_p [g/cm^3],

V_x – nieznana objętość wynikająca z zastosowanego układu wzbogacającego [cm^3].

Wartość objętości V_x obliczamy z przekształconego wzoru (C.9)

$$V_x = \frac{m_c - C_p \cdot V_p}{C_p} \quad . \tag{C.10}$$

Masa m_c wprowadzonego standardu helu do układu wzbogacającego wynosi

$$m_c = V_S \cdot C_{ST}, \text{ [g]}, \tag{C.11}$$

gdzie:

V_S – objętość standardu o stężeniu C_{ST} dozowana do układu wzbogacającego [cm^3].

Wartość C_p wylicza się z krzywej kalibracji układu pomiarowego standardem C_{ST} = 101 ppm He (rozdz. 5.1.2). Krzywa ta jest opisana równaniem (14 str. 35), a stężenie C_p helu w pętli dozującej obliczamy ze wzoru:

$$C_p = \frac{m_p}{V_p}, \tag{C.12}$$

natomiast z równania (14 str. 35) oblicza się masę m_p dozowanej próbki standardu

$$m_p = \frac{A_p}{S_d}, \tag{C.13}$$

gdzie:

A_p – powierzchnia piku dla zadozowanej masy helu m_p standardu metodą wzbogacania próbki [mV·s],

S_d – czułość detekcji detektora TCD [mV·s/ng].

Powierzchnię piku oblicza się ze wzoru

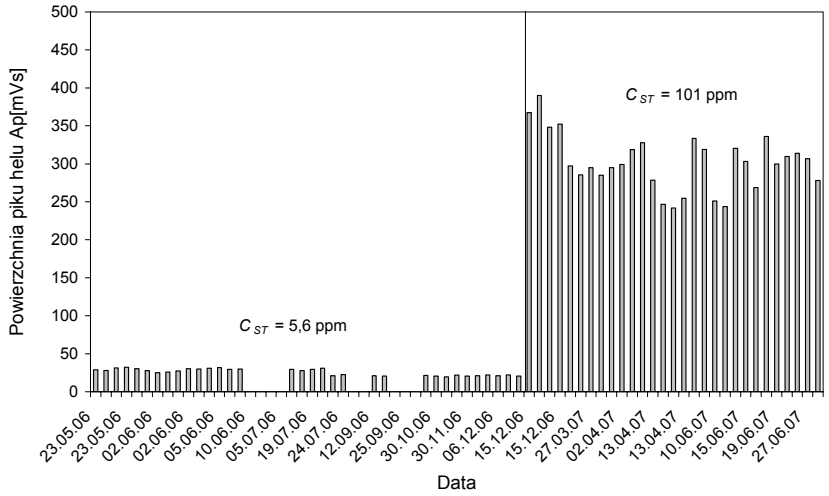
$$A_p \approx 1{,}065 \cdot h_p \cdot w_{p_{1/2}}, \tag{C.14}$$

gdzie:

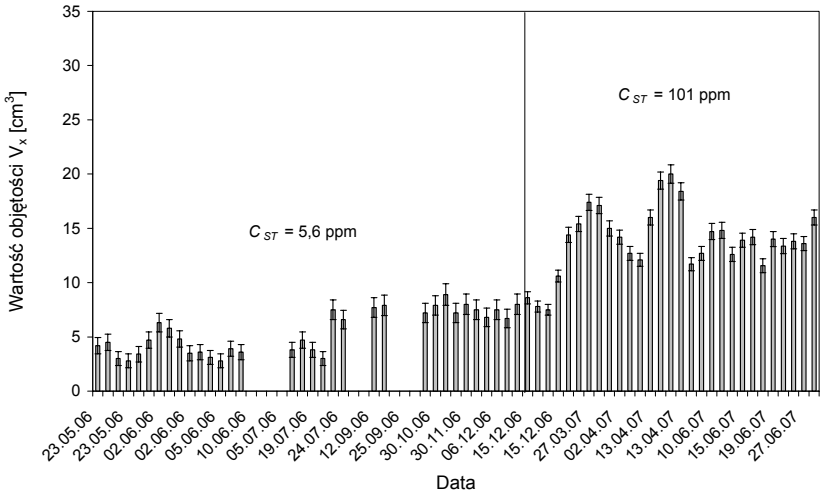
h_p – wysokość piku dla zadozowanej masy helu m_p standardu [mV],

$w_{p1/2}$ – szerokość połówkowa piku dla zadozowanej masy helu m_p standardu [s].

Poniżej przedstawiono otrzymane powierzchnie A_p piku helu dla dozowanych V_S = 200 cm^3 standardu C_{ST} = 5,6 ppm helu i C_{ST} = 101 ppm helu w okresie pomiarów wód podziemnych w latach 2006/2007, z których wyliczano dodatkową objętość V_x ze wzorów (C.10), (C.11) i (C.12) (rys. C.1). Na rysunku C.2 pokazano otrzymane objętości V_x w okresie pomiarów wód podziemnych w latach 2006/2007.



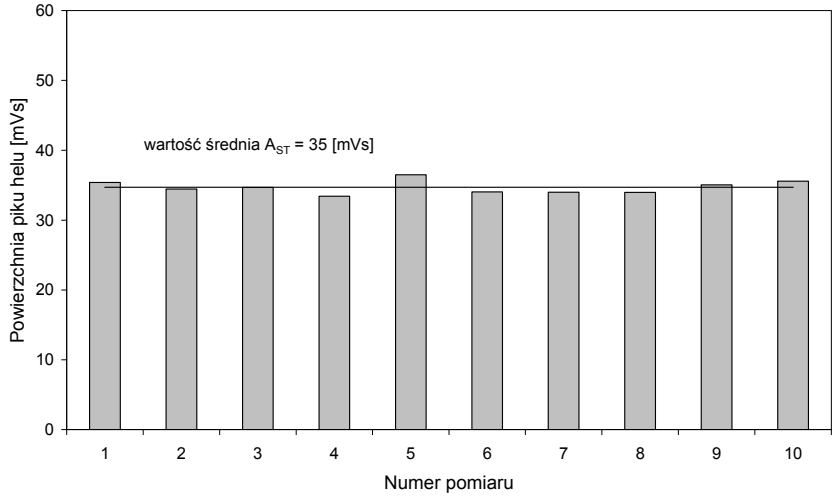
Rys. C.1. Powierzchnia A_p piku dla 200 cm^3 standardu C_{ST} = 5,6 ppm helu i C_{ST} = 101 ppm helu analizowanego z zastosowaniem systemu wzbogacania próbki w latach 2006/2007.



Rys. C.2. Wartość objętości V_x dla dozowanych V_S = 200 cm^3 standardu C_{ST} = 5,6 ppm helu oraz C_{ST} = 101 ppm helu uzyskana w latach 2006/2007.

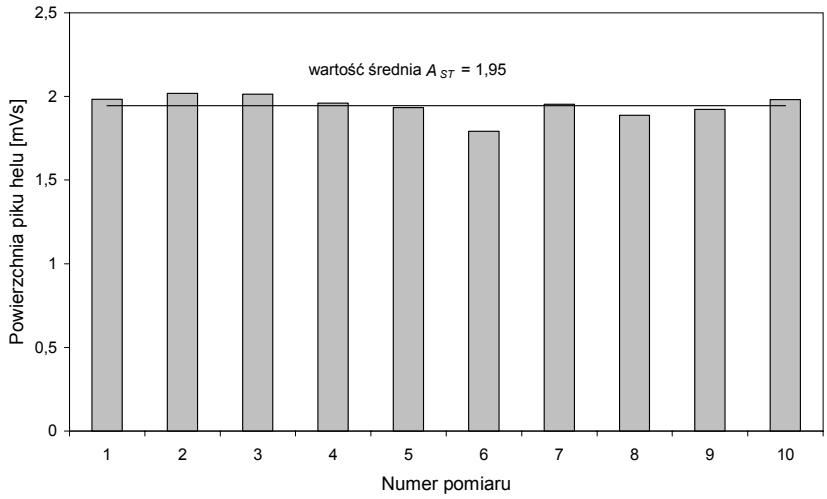
Przedstawiony na rysunku C.1 rozrzut statystyczny powierzchni pików A_p standardu obrazuje stabilność długoczasową układu pomiarowego dla punktu pracy P_1 (rys. 28) w systemie wzbogacania próbki, która jest na poziomie 12% w okresie czasu, gdy używano standardu o stężeniu C_{ST} = 101 ppm helu. Uzyskany obraz stabilności układu pomiarowego nie ma wpływu na niepewność pojedynczego pomiaru stężenia helu w wodach podziemnych w poszczególnych seriach pomiarowych, co obrazują wyniki pomiarów stężenia helu w wodach podziemnych z Placu Inwalidów z Krakowa zawartych w tabelach 15, 17 i 19. Dla tych wód pomiary były wykonywane w trzech seriach, które dzielił okres czasu około dziewięciu miesięcy.

Powtarzalność krótkoterminową pomiarów stężenia helu, w systemie dozowania bezpośredniego, badano wykonując w jednym dniu w ciągu 8 godzin serię dziesięciu analiz V_p = 10 cm^3 standardu o stężeniu C_{ST} = 101 ppm helu oraz standardu o C_{ST} = 5,6 ppm helu. Uzyskane powierzchnie A_{ST} pików przedstawiono graficznie odpowiednio na rysunkach C.3 oraz C.4.



Rys. C.3. Powtarzalność pomiarów stężenia helu. Analiza V_p =10 cm^3 standardu C_{ST} = 101 ppm helu metodą dozowania bezpośredniego.

Precyzja pomiarów stężenia helu w standardzie 101 ppm helu wynosiła 2,6% ze średnią powierzchnią piku A_{ST} = 35 mV·s.



Rys. C.4. Powtarzalność pomiarów stężenia helu. Analiza V_p =10 cm^3 standardu C_{ST} =5,6 ppm helu metodą dozowania bezpośredniego.

Precyzja pomiarów stężenia helu w standardzie 5,6 ppm helu wynosiła 3,4 % ze średnią powierzchnią piku A_{ST} = 1,95 mV·s.

C. Analiza bezpośrednia bez wzbogacania próbki

W tym przypadku określenie masy m_G i stężenia C_G w fazie nadpowierzchniowej dokonuje się w oparciu o krzywą kalibracji lub w oparciu o analizę próbki standardu.
Jeżeli dozowanie gazu z fazy nadpowierzchniowej pętlą o objętości V_p generuje pik helu o powierzchni A_G, a standardu o stężeniu helu C_{ST} generuje pik o powierzchni A_{ST}, to stężenie C_G helu w fazie nadpowierzchniowej wyniesie

$$C_G = C_{ST} \cdot \frac{A_G}{A_{ST}} . \tag{C.15}$$

Wstawiając C_G do wzoru (C.1) oblicza się stężenie helu w wodzie podziemnej.

Obliczenie stężenia helu w próbce wymaga znajomości jego stężenia w fazie nadpowierzchniowej w jednostkach [g/cm^3]. Dlatego stężenie helu w standardzie, które jest wyrażone w ppm, przeliczano na jednostkę [g/cm^3] za pomocą wzoru

$$C_{ST}(g/cm_3) = \frac{M \cdot P \cdot T_0}{V_M \cdot P_0 \cdot T} \cdot C_{ST}(ppm) \cdot 10^{-6} , \tag{C.16}$$

gdzie:

P i T – ciśnienie i temperatura gazu, M- masa molowa helu, M = 4 [g/mol], V_M - objętość molowa helu, V_M = 22436,4 [cm^{3}STP/mol], T_0 i P_0 - temperatura i ciśnienie normalne.

Dodatek D

Niepewności wielkości pomiarowych

Wzory do wyliczenia niepewności wielkości fizycznych używanych w metodyce obliczeniowej do wyznaczania stężenia helu w wodach podziemnych są podane jako niepewność standardowa pomiarów pośrednich tzw. niepewność złożona (σ_c).

W przypadku pomiarów pośrednich wielkość mierzoną Y obliczamy korzystając ze związku funkcyjnego, który można zapisać w ogólnej postaci: $Y = f(X_1, X_2, ..., X_k)$, gdzie symbolami $X_1, X_2, ..., X_k$ oznaczamy k wielkości fizycznych mierzonych bezpośrednio. Zakładamy, że znane są wyniki pomiarów tych wielkości $\overline{X}_1, \overline{X}_2, ..., \overline{X}_k$ oraz ich niepewności standardowe $\sigma(X_1), \sigma(X_2), ..., \sigma(X_k)$. Wynik (końcowy) pomiaru oblicza się wówczas ze wzoru

$$Y \approx \overline{Y} = f(\overline{X}_1, \overline{X}_2, ..., \overline{X}_k). \tag{D.1}$$

W przypadku pomiarów pośrednich nieskorelowanych (tzn. gdy każdą z wielkości $X_1, X_2, ..., X_k$ mierzy się niezależnie) niepewność złożoną wielkości Y szacujemy przy pomocy wzoru (Taylor, 1982)

$$\sigma_c(Y) = \sqrt{\sum_{j=1}^{k} \left[\frac{\partial f}{\partial X_j} \left(\overline{X}_1, \overline{X}_2, ..., \overline{X}_k \right) \right]^2 \sigma^2 \left(\overline{X}_j \right)}. \tag{D.2}$$

A. Niepewność stężenia helu w wodach podziemnych

a) Względna niepewność σC_{Lo} stężenia helu w wodzie podziemnej wg wzoru (C.1) w systemie wzbogacania próbki można wyrazić wzorem

$$\frac{\sigma C_{Lo}}{C_{Lo}} = \sqrt{\left(\frac{K_{LG}}{K_{LG} + r} \right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma K_{LG}}{K_{LG}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma C_G}{C_G} \right)^2 + \left(\frac{r}{K_{LG} + r} \right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma r}{r} \right)^2}. \tag{D.3}$$

Względna niepewność σr stosunku objętości fazy gazowej do fazy ciekłej w pojemniku metalowym wg wzoru (C.3) podczas ekstrakcji gazów z próbki wody wyraża wzór

$$\frac{\sigma r}{r} = \frac{V_N}{V_L} \sqrt{\left(\frac{\sigma V_N}{V_N} \right)^2 + \left(\frac{\sigma V_G}{V_G} \right)^2}. \tag{D.4}$$

Względna niepewność σK_{LG} stałej podziału wg wzoru (C.2) wynosi

$$\frac{\sigma K_{LG}}{K_{LG}} = \left| \frac{(1 + A_3)}{T} - \frac{100 \cdot A_2}{T^2} \right| \cdot \sigma T \,. \tag{D.5}$$

b) Względna niepewność σC_G stężenia helu w fazie gazowej wyekstrahowanej z naczynia metalowego wg wzoru (C.4) wynosi

$$\frac{\sigma C_G}{C_G} = \sqrt{\left(\frac{\sigma V_G}{V_G}\right)^2 + \left(\frac{\sigma m_G}{m_G}\right)^2} \,. \tag{D.6}$$

Względna niepewność σm_G całkowitej masy helu w dozowanej próbce wg wzoru (C.5) wynosi

$$\frac{\sigma m_G}{m_G} = \frac{m_x}{m_{Gp} + m_x} \sqrt{\left(\frac{m_{Gp}}{m_x}\right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma m_{Gp}}{m_{Gp}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma C_{Gp}}{C_{Gp}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma V_X}{V_X}\right)^2} \,, \tag{D.7}$$

gdzie:

$m_x = C_{Gp} \cdot V_x \,.$

Względna niepewność σC_{Gp} obliczenia stężenia helu w pętli dozującej ze wzoru (C.8) wynosi

$$\frac{\sigma C_{Gp}}{C_{Gp}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma m_{Gp}}{m_{Gp}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma V_p}{V_p}\right)^2} \,. \tag{D.8}$$

Względna niepewność σm_{Gp} dozowanej masy helu w pętli dozującej ze wzoru (C.6) ma postać

$$\frac{\sigma m_{Gp}}{m_{Gp}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma S_d}{S_d}\right)^2 + \left(\frac{\sigma A_{Gp}}{A_{Gp}}\right)^2} \,. \tag{D.9}$$

Względna niepewność σA_{Gp} powierzchni piku dla dozowanej masy helu m_{Gp} wg wzoru (C.7) wynosi

$$\frac{\sigma A_{Gp}}{A_{Gp}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma h_{Gp}}{h_{Gp}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma w_{Gp1/2}}{w_{Gp1/2}}\right)^2} \,. \tag{D.10}$$

B. Niepewności związane ze wzbogacaniem próbki

Względna niepewność σV_x dodatkowej objętości V_x obliczanej wg wzoru (C.10) wynosi

$$\frac{\sigma V_x}{V_x} = \left(\frac{m_c}{m_c - m_p} \right) \sqrt{\left(\frac{\sigma m_c}{m_c} \right)^2 + \left(\frac{\sigma C_p}{C_p} \right)^2 + \left(\frac{m_p}{m_c} \right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma V_p}{V_p} \right)^2} \quad . \tag{D.11}$$

Względna niepewność σm_c masy obliczanej wg wzoru (C.11) wynosi

$$\frac{\sigma m_c}{m_c} = \sqrt{\left(\frac{\sigma V_s}{V_s} \right)^2 + \left(\frac{\sigma C_{ST}}{C_{ST}} \right)^2} \tag{D.12}$$

Względna niepewność σC_p obliczenia stężenia helu w pętli dozującej ze wzoru (C.12) wynosi

$$\frac{\sigma C_p}{C_p} = \sqrt{\left(\frac{\sigma m_p}{m_p} \right)^2 + \left(\frac{\sigma V_p}{V_p} \right)^2} \quad . \tag{D.13}$$

Względna niepewność σm_p dozowanej masy helu w pętli dozującej ze wzoru (C.13) ma postać

$$\frac{\sigma m_p}{m_p} = \sqrt{\left(\frac{\sigma S_d}{S_d} \right)^2 + \left(\frac{\sigma A_p}{A_p} \right)^2} \quad . \tag{D.14}$$

Względna niepewność σA_p powierzchni piku dla dozowanej masy helu m_p wg wzoru (C.14) wynosi

$$\frac{\sigma A_p}{A_p} = \sqrt{\left(\frac{\sigma h_p}{h_p} \right)^2 + \left(\frac{\sigma w_{p1/2}}{w_{p1/2}} \right)^2} \quad . \tag{D.15}$$

Względna niepewność σS_d współczynnika S_d krzywej kalibracyjnej (wzór (15) rozdz. 5.1.2) wynosi

$$\sigma S_d = \sqrt{\frac{n}{n-2} \cdot \frac{\sum \left(S_d \cdot m_i - A_i \right)^2}{\sum m_i^2}} \, , \tag{D.16}$$

gdzie:

n – liczba punktów pomiarowych, n ≥ 3.

Względna niepewność współczynnika wzbogacania $\sigma\kappa$ próbki gazowej wyliczonej ze wzoru (C.15) wynosi:

$$\frac{\sigma\kappa}{\kappa} = \sqrt{\left(\frac{\sigma A_{ST}}{A_{ST}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma A_p}{A_p}\right)^2 + \left(\frac{\sigma V_p}{V_p}\right)^2 + \left(\frac{\sigma V_S}{V_S}\right)^2} \,. \tag{D.17}$$

Wkład poszczególnych niepewności do niepewności stężenia helu w wodzie podziemnej w systemie wzbogacania próbki przedstawiono w tabelach D.1 oraz D.2.

Tabela D.1. Wkład niepewności σr, σK_{LG}, σh_{Gp}, σA_p, σV_x oraz σC_G do niepewności stężenia helu w wodzie dla małych stężeń helu w wodzie.

Wielkość x	Typowa wartość	Niepewność σx	Niepewność względna $\frac{\sigma x}{x}$ [%]
V_G [cm^3]	200	2,5	1,25
V_L [cm^3]	2700	2,5	0,09
r [-]	0,074	0,001	1,35
T [K]	294	0,1	0,03
K_{LG} [-]	0,093	$2{,}3\cdot10^{-6}$	0,002
h_{Gp} [mV]	0,2	0,03	15
$w_{Gp1/2}$ [s]	13,7	0,12	0,9
A_{Gp} [mV·s]	6,4	1	**15,6**
V_x [cm^3]	8	1	**12,5**
S_d [mV·s/ng]	0,2	0,003	1,5
C_G [ng/cm^3]	0,4	0,06	15
C_{L0} [ng/cm^3$_{H2O}$]	0,03	0,005	16,6

Tabela D.2. Wkład niepewności σr, σK_{LG}, σh_{Gp}, σA_p, σV_x oraz σC_G do niepewności stężenia helu w wodzie dla dużych stężeń helu w wodzie.

Wielkość x	Typowa wartość	Niepewność σx	Niepewność względna $\frac{\sigma x}{x}$ [%]
V_G [cm^3]	200	2,5	1,25
V_L [cm^3]	2700	2,5	0,09
r [-]	0,074	0,001	1,35
T [K]	294	0,1	0,03
K_{LG} [-]	0,093	$2{,}3\cdot10^{-6}$	0,002
h_{Gp} [mV]	9,06	0,02	0,2
$w_{Gp1/2}$ [s]	10	0,12	1,2
A_{Gp} [mV·s]	97,8	1,3	1,3
V_x [cm^3]	8	1	**12,5**
S_d [mV·s/ng]	0,2	0,003	1,5
C_G [ng/cm^3]	4	0,277	6,9
C_{L0} [ng/cm^3$_{H2O}$]	0,34	0,023	6,8

Główny wkład do niepewności stężenia helu w wodzie podziemnej w systemie wzbogacania próbki ma niepewność powierzchni piku σA_p dla próbek zawierających niskie stężenie helu bliskie granicy wykrywalności metody (tabela D.1) oraz w mniejszym stopniu niepewność dodatkowej objętości V_x (tabela D.2) wynikającej z zastosowanego układu wzbogacającego.

C. Niepewności związane z analizą bezpośrednią

Względna niepewność stężenia helu σC_G w fazie nadpowierzchniowej dla systemu bez wzbogacania próbki uzyskana za pomocą wzoru (C.15) wynosi

$$\frac{\sigma C_G}{C_G} = \sqrt{\left(\frac{\sigma C_{ST}}{C_{ST}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma A_G}{A_G}\right)^2 + \left(\frac{\sigma A_{ST}}{A_{ST}}\right)^2} \,. \tag{D.18}$$

Względna niepewność stężenia σC_{ST} uzyskana za pomocą wzoru (C.16) oszacowano ze wzoru

$$\frac{\sigma C_{ST}}{C_{ST}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma P}{P}\right)^2 + \left(\frac{\sigma T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\sigma C_{ST}(ppm)}{C_{ST}(ppm)}\right)^2} \,, \tag{D.19}$$

gdzie: σP - niepewność pomiaru ciśnienia, σT - niepewność pomiaru temperatury,
$\sigma C_{ST}(ppm)$ - niepewność stężenia helu w standardzie.

Wkład poszczególnych niepewności do niepewności stężenia helu w standardzie w jednostkach [g/cm^3] przedstawiono w tabeli D.3.

Tabela D.3. Wkład niepewności σP, σT, σC_{ST} do niepewności stężenia helu w standardzie w jednostkach g/cm^3.

Wielkość x	Typowa wartość	Niepewność σx	Niepewność względna $\frac{\sigma x}{x}$ [%]
T [K]	294	0,1	0,03
P [hPa]	998	1	0,1
C_{ST} [ppm]	101	5	**5**
C_G [ng/cm^3]	16,8	0,8	5

Jak widać z tabeli D.3 udział niepewności pomiaru temperatury i ciśnienia ma mały udział w niepewności stężenia helu obliczonego za pomocą wzoru (C.16). O niepewności tej decyduje niepewność wykonania standardu.